BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DER CHINHYDRONE UND PHENOCHINONE

DIPLOM-INGENIEUR
HEINRICH · VETTER

Beiträge zur Kenntnis der

Chinhydrone und Phenochinone.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUDO SAT.
BIBL.

Vorgelegt von
Heinrich Vetter
Diplom-Ingenieur
aus **Düsseldorf** a. Rhein.

Referent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Januar 1910.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1910.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Lipp, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen sowie für sein freundliches Interesse bei der Ausführung dieser Arbeit herzlichst zu danken.

Auch Herrn Professor Dr. G. Rohde schulde ich für die wertvollen Ratschläge, mit denen er mich stets bereitwilligst unterstützt hat, den grössten Dank.

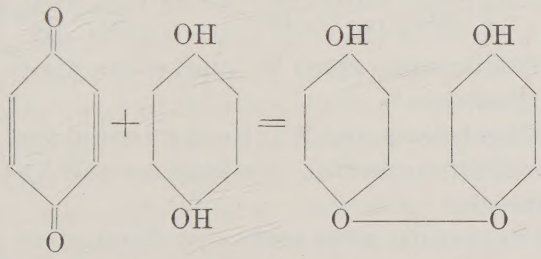
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0108

Geschichtliches.

Phenochinone und Chinhydrone sind Verbindungen, welche sich durch Einwirkung von ein- und mehrwertigen Phenolen auf Chinone bilden. Die Glieder dieser Körperklasse kristallisieren durchweg sehr schön und sind intensiv gefärbt. Ueber die Konstitution dieser Körper ist ein sehr lebhafter Streit geführt worden, in dem man jedoch bis heute noch zu keinem endgiltigen Resultat gelangt ist.

Kekulé[1]) und Graebe[2]) fassen die Bildung des Chinhydrons im Sinne der folgenden Gleichung auf:



Sie erklären, dass diese Formulierung vollkommen die Bildung von Chinhydron aus Chinon bei ungenügender Reduktion und aus Hydrochinon bei unvollständiger Oxydation verständlich mache.

Die Wöhler-Laurent'sche Formel[3]) beruht auf der Annahme einer einfachen Aneinanderlagerung von einem Molekül Phenol an ein Molekül Chinon:

$$C_6H_4\leqslant\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\cdot C_6H_5\cdot OH$$

Phenochinon

$$C_6H_4\leqslant\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\cdot C_6H_4<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Chinhydron

[1]) Ann. 215. 137.
[2]) Ann. 146. 36.
[3]) Ber. 10. 1614. [Ann. 51. 145.]

Wichelhaus erklärt die Bildung von Phenochinon[1]) und Chinhydron[2]) so, dass je ein Molekül Chinon zwei Atome Wasserstoff von je zwei Molekülen Phenol, beziehungsweise Hydrochinon abstösst und sich mit den dadurch freigewordenen Affinitäten der betreffenden Hydroxylsauerstoffatome mittelst seiner eigenen Sauerstoffatome verbindet. Die abgespaltenen Wasserstoffatome wirken auf Chinon reduzierend, wie sich leicht aus dem Vorhandensein von Reduktionsprodukten ergibt.[3]) Für die Darstellung des Chinhydrons ist das *einfache* Molekularverhältnis das beste, weil Chinhydron als Haupt- und Nebenprodukt auftritt:[4])

$$2C_6H_4\leqslant^{O}_{O}+2C_6H_4<^{OH}_{OH}=C_6H_4<^{O-O\cdot C_6H_4\,OH}_{O-O\cdot C_6H_4\cdot OH}+C_6H_4\leqslant^{O}_{O}+H_2$$

$$C_6H_4\leqslant^{O}_{O}+H_2=C_6H_4<^{OH}_{OH}$$

$$C_6H_4\leqslant^{O}_{O}+2\,C_6H_4<^{OH}_{OH}=C_6H_4<^{O-O\cdot C_6H_4\cdot OH}_{O-O\cdot C_6H_4\cdot OH}+H_2$$

Diese Formulierungen stützt Wichelhaus durch eine Anzahl von Beweisen.[5])

Die Anschauung von Wichelhaus wird von verschiedenen Forschern verworfen, alle kehren zur Wöhler'schen Formel zurück.

Liebermann weist nach, dass Chinhydron eine Verbindung von einem Molekül Chinon und einem Molekül Hydrochinon ist,[6]) ferner dass bei dessen Bildung kein Wasserstoff frei wird.[7])

Nietzki zeigt die Unrichtigkeit der Wichelhaus'schen Formulierung durch folgende Beweise:

1. Es ist sonderbar, dass bloss eine der beiden Hydroxylgruppen des Hydrochinons mit Chinon in Reaktion treten, die andere aber intakt bleiben soll.[8])

---

[1]) Ber. 5. 248. [C. 72. 340.]
[2]) Ber. 5. 846. [C. 72. 788.]
[3]) Ber. 10. 2005. [C. 78. 70.]
[4]) Ber. 10. 1781. [C. 78. 50.]
[5]) Ber. 12. 1500. [C. 79. 645.]
[6]) Ber. 10. 1614. [C. 77. 757.]
[7]) Ber. 10. 2000. [C. 78. 70.]
[8]) Ann. 215. 131.

2. Die Bruttozusammensetzung des Chinhydrons ist nach Wichelhaus 2 Chinon und 1 Hydrochinon. In Wahrheit vereinigen sich jedoch gleiche Moleküle zu Chinhydron [1]).
2 Die durch Überführung von Chinhydron in Hydrochinon mit schwefliger Säure und Zurücktitrieren der überschüssigen schwefligen Säure mit Jod gefundenen Zahlen sprechen für die Wöhler'sche Formel[2]).
4. Eine Bildung von Reduktionsprodukten durch freiwerdenden Wasserstoff findet nicht statt [3]).
5. Für die Bildung von Chinonresorzin gilt das Gleiche[4]).

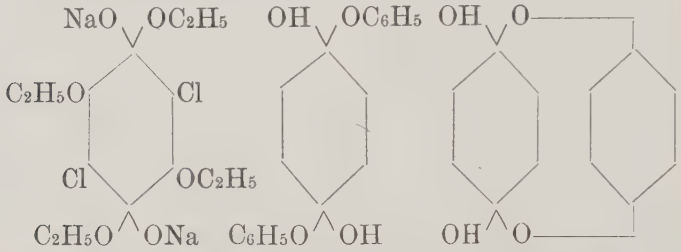
Nietzki zieht aus seinen Untersuchungen die Folgerung, dass Chinon *zwei* Moleküle eines *einwertigen*, aber *ein* Molekül eines *zweiwertigen* Phenols bindet. Er beweist dies an der Vereinigung gleicher Moleküle Chinon und Resorzin zu Chinonresorzin und zweier Moleküle Monomethylresorzin mit einem Molekül Chinon zu Methylchinonresorzin.[5])

Hesse verwirft die Formulierung von Wichelhaus ebenfalls, hält die Wöhler'sche Chinhydronformel für richtig und pflichtet der Ansicht von Nietzki völlig bei.[6])

Eine sehr einleuchtende Auffassung über die Konstitution der Phenochinone und Chinhydrone haben C. L. Jackson und G. Oenslager[7]) ausgesprochen. Sie legen ihrer Anschauung eine Verbindung zu Grunde, welche durch Addition von zwei Molekülen Natriumäthylat an Dichlordiäthoxychinon sich bildet, und die nach ihrer Ansicht das Salz eines Hemiacetals ist, weil sie sich zu Chinon wie Acetal zum Aldehyd verhält, jedoch nur eines der Sauerstoffatome des Acetals an ein Alkylradikal gebunden ent-

[1]) Ann. 215. 131.
[2]) Ber. 10. 2003. [C. 78. 70.]
Ber. 12. 1979. [C. 79. 645.]
[3]) Ann. 215. 134.
[4]) Ann. 215. 136.
[5]) Ber. 12. 1982. [C. 79. 772.]
[6]) Ann. 200. 248.
[7]) Ber. 28. 1614. [Am. chem. J. 18. 1—22.]

hält. Eine solche Hemiacetalformel schreiben beide Forscher auch den Phenochinonen und Chinhydronen zu:

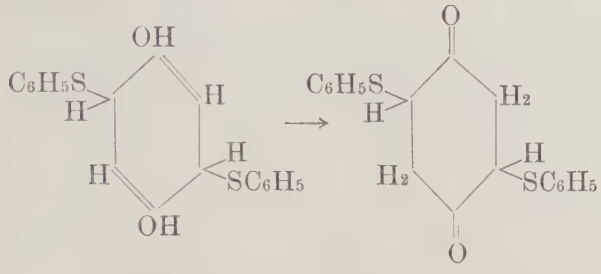


Die Forderungen dieser Theorie werden nach Ansicht der beiden Autoren von den neuen Hemiacetalen erfüllt: Chinon vereinigt sich mit einem Molekül eines zweiwertigen, aber mit zwei Molekülen eines einwertigen Phenols; bei Phenolen, in denen die Hydroxylgruppe in eine Alkoxylgruppe verwandelt ist, tritt keine Reaktion mit Chinon ein. Als Hauptbeweis für diese Konstitution wird die Fähigkeit der Salzbildung angeführt, welche die Gegenwart freier Hydroxylgruppen wahrscheinlich macht. Freilich liefern diese Körper keine weiteren Derivate, wie auch schon Ph. de Clermont und P. Chautard[1]) nachgewiesen haben. Auch sind die Glieder der Phenochinon- und Chinhydrongruppe sehr stark gefärbt, während die Hemiacetale sonst alle weiss sind. Aber Jackson führt gegen diesen Einwand an, dass die Färbung durch die Verschiedenheit der Radikale hervorgerufen wird, welche in dieser Gruppe der aromatischen, nicht der aliphatischen Reihe angehören.

Mit der Annahme einer Hemiacetalform erklärt sich Theodor Posner[2]) einverstanden; jedoch lässt er diese Formulierung nur für Phenochinon und Chinhydron gelten, aber nicht auch für das von Troeger und Eggert[3]) gefundene Thiophenochinon. Aus bestimmten Gründen, die er in seiner Abhandlung ausführlich entwickelt, schreibt er dieser Substanz keine Hemimerkaptolformel zu, sondern

[1]) C. 86. 522.
[2]) Ann. 336. 85 u. f.
[3]) J. f. pr. Ch. [2] 53. 482.

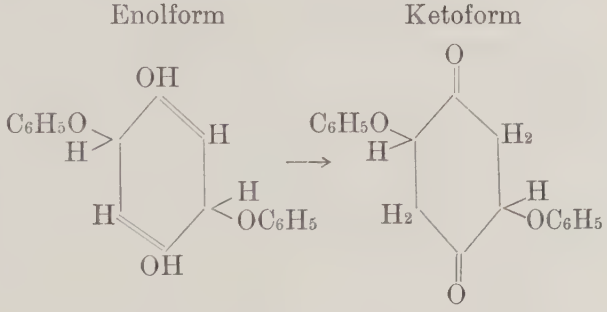
stellt folgende Konstitutionsformel mit Hilfe der »Enol-Keto-Tautomerie« auf:



Enolform Ketoform

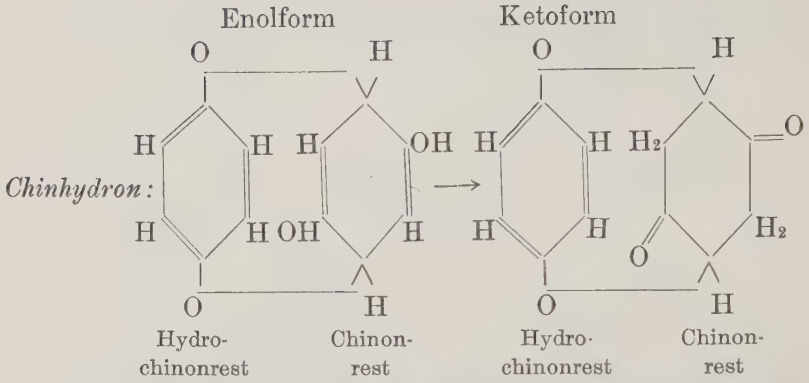
Durch gute Beweise bekräftigt er seine Annahme. Auf Grund dieser Theorie reagiert also jedes Carbonyl mit einer benachbarten Doppelbindung als konjugiertes System,[1]) wobei primär die Enolform entsteht, die sich in die Ketoform umlagert. Die Endsubstanz ist also ein Anlagerungsprodukt des Thiophenols an die beiden Chinondoppelbindungen. Posner stellt daher in Übereinstimmung mit dieser Theorie für Phenochinon und Chinhydron auch folgende analoge Formeln auf:

Phenochinon:



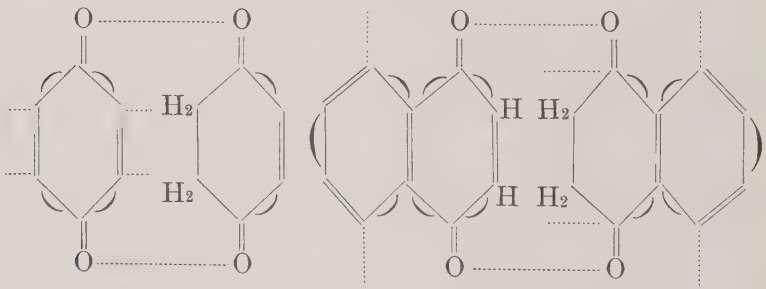
Enolform Ketoform

[1]) Über das Wesen der »Partialvalenzen« vergl. Ann. 306. 132.



In neuerer Zeit hat man auch eine Verknüpfung der Molekule durch *Partialvalenzen* angenommen.

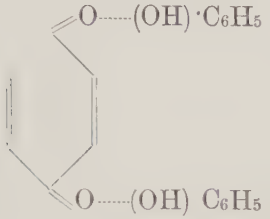
Urban[1]) gibt in seiner Abhandlung über »Gemischte Chinhydrone« folgende Erhlärung für die Bildungsweise von Chinhydronen an: Da Naphtochinon wie Benzochinon Hydrochinone addieren, beide aber nur die an den Chinonsauerstoffatomen vorhandenen Partialvalenzen gemeinsam haben, so spielen wahrscheinlich diese beiden Partialvalenzen bei der Chinhydronbildung eine Rolle. Während jedoch bei anderen Additionsvorgängen die zuerst durch *Partial*valenzen gebundenen Addenden dann unter Umlagerung des Systems mit *ganzen* Valenzen gebunden werden, bleibt bei den Chinhydronen die Bindung durch Partialvalenzen wohl erhalten, worauf die leichte Zerlegbarkeit dieser Körper zurückzuführen ist. Nach Urban kämen also dem gewöhnlichen Chinhydron und dem α-Naphtochinhydron folgende Formeln zu:



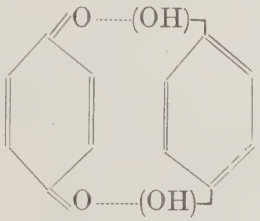
[1]) Monatsh. f. Ch. 28. 299—318. [C. 07. III. 540.]

Der gleichen Anschauung wie Urban ist auch Siegmund.[1])

Ferner nehmen auch Willstätter und Piccard[2]) eine Verknüpfung durch Partialvalenzen an. Jedoch denken sie sich unmittelbar die Phenolhydroxyle durch Partialvalenzen mit den Chinonsauerstoffen verknüpft:



Phenochinon



Chinhydron

Sie erklären, dass die Posner'sche Phenolätherformel der Farbe und der leichten Dissoziierbarkeit dieser Körper keine Rechnung trage, und dass die Addition der Komponenten in den Chinhydronen und ähnlichen Verbindungen wohl *nur* mit den Partialvalenzen zu erklären sei. Gegenüber der Urban'schen Formel machen sie geltend, dass dieselbe der Salzbildung keine Rechnung trage.

In jüngster Zeit sind von Schlenk[3]) in einem Vortrage über »Chinhydrone und chinhydronartige Verbindungen« die verschiedenen, bisher aufgestellten Konstitutionsformeln der Phenochinone und Chinhydrone verworfen worden. Schlenk ist durch eine Reihe von Versuchen zu der Ansicht gelangt, dass diese Körper durch *einfache molekulare Attraktion* zustande kommen, und dass eine Formel im chemischen Sinne *nicht* aufgestellt werden kann. Er vergleicht die Chinhydrone mit Additionsprodukten, wie sie auch in der anorganischen Chemie vorkommen, z. B. mit den Alaunen.

---

[1]) Monatsh. f. Ch. 29. 1087—1109.

[2]) Ber. 41. 1463—1464. [C. 08. I. 2089.]
Vergl. auch A. Werner, Ber. 42. 4328.

[3]) Gehalten in der Münchener chem. Ges. am 19. II. 09. [vergl. auch Ann. 368. 277—295.]

Eine gleiche Anschauung hat er auch über die Substanzen, welche sich aus Chinonen und Aminen (sog. Hydronamine) oder Chinondiiminen und Aminen bilden, da diese beiden Körperklassen mit den Chinhydronen grosse Analogie zeigen wie: tiefe Färbung, starke Dissoziierbarkeit, gleiche Darstellungsweise und gleiche Unfähigeit, Derivate zu bilden.

Auch Michael[1]) spricht in seiner Abhandlung über »Das Chinon vom Standpuukt des Entropiegesetzes und der Partialvalenzhypothese« die gleiche Ansicht aus: »Die Auffassung des Phenochinons, sowie des Thiophenochinons und ähnlicher Verbindungen, als aus den Komponenten bestehende, lockere Additionsprodukte, deren Struktur nicht numerisch durch Änderungen der Valenzen zum Ausdruck kommen kann, d. h. sogenannte Doppelmoleküle, ist die *einzige,* die mit den Eigenschaften dieser Klasse von Verbindungen übereinstimmt.«

Ungeachtet dieser neueren Anschauungen versuchte ich doch, die von C. L. Jackson und G. Oenslager für die chinhydronartigen Verbindungen aufgestellte Hemiacetalformel dadurch zu stützen, dass ich auf Chinon *einprozentige, alkoholische Salzsäure* einwirken liess, um vielleicht zu dem Hemiacetal von der Form:

zu gelangen. Ferner machte ich den Versuch, Substitutionsprodukte des *gewöhnlichen Chinhydrons* und des *Phenochinons* darzustellen, indem ich teils diese Körper selbst, teils ihre Natriumsalze der Acetylierung, beziehungsweise Methylierung unterwarf. Auch *α- und β-Naphtol,* ebenso im Kern als auch in der Seitenkette *substituierte Phenole* liess ich auf Chinon

[1]) J. f. pr. Ch. [2] 79. 439.

einwirken, in der Hoffnung, dabei Chinhydrone zu erhalten, welche Substituierungsversuchen eher zugänglich wären. Alle diese Versuche scheiterten. Die Ursache hiervon ist in der starken Dissoziation zu suchen, welche chinhydronartige Körper zum Teil schon in indifferenten Lösungsmitteln erleiden. Indessen sind dabei nach anderer Richtung beachtenswerte Resultate erzielt worden, teilweise auch Resultate, welche in der chemischen Litteratur niedergelegte Beobachtungen richtigstellen. Zum Schlusse wurden noch über das Verhalten von *Pyrogallol* zu Chinon einige Versuche angestellt.

I.

Einwirkung von einprozentiger alkoholischer Salzsäure auf Chinon.

Wie bereits in dem geschichtlichen Teile dieser Arbeit angeführt wurde, schreiben C. L. Jackson und G. Oenslager den Phenochinonen und Chinhydronen hemiacetalartige Formeln zu. Diese Hemiacetale verhalten sich zu Chinon wie Acetal zum Aldehyd, doch ist nur je eines der Hydroxylwasserstoffatome des zu Grunde liegenden Chinonhydrates durch Alkyl ersetzt. Da von E. Fischer und G. Graebe[1]) bei der Darstellung von aliphatischen und aromatischen Acetalen mit einprozentiger alkoholischer Salzsäure ausgezeichnete Erfolge erzielt wurden, so versuchte ich, auf die gleiche Weise auch beim Chinon zum Ziel zu kommen. Trotz mehrerer Versuche gelang mir dies jedoch nicht, vielmehr erhielt ich stets gechlorte Hydrochinone, wie aus Folgendem zu ersehen ist.

2 gr Chinon wurden in 25 gr absolutem Alkohol gelöst und in diese Lösung trockenes Salzsäuregas bis zur Gewichtszunahme von ca. 0,2 gr eingeleitet, sodass eine einprozentige alkoholische Salzsäure zur Verwendung kam. Dabei war die gelbe Chinonlösung rotbraun geworden. Sie wurde in ein Bombenrohr eingefüllt und sieben Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, wobei die Lösung eine hellgelbe Farbe annahm. Alsdann wurde das Reaktionsprodukt im evakuierten Schwefelsäureexsikkator verdunsten gelassen. Es blieb eine dunkle, gelbbraune, angenehm würzig riechende Masse zurück, welche den Schmelzpunkt 86°—87° zeigte. Beim Behandeln mit viel Petroläther am Rückflusskühler ging das Rohprodukt bis auf einen kleinen, harzigen Rest farblos in Lösung und kristallisierte sogleich

[1]) Ber. 30. 3. 3053.

in weissen, federartig gruppierten Blättchen aus, welche bei ca. 102° schmolzen. Nach nochmaligem Lösen in Petroläther und Behandeln mit etwas Tierkohle schmolz das Produkt glatt bei 106° zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der es beim Erkalten unverändert wieder auskristallisierte. Weitere Reaktionsprodukte zu fassen, war mir trotz peinlichen Aufarbeitens der Mutterlaugen nicht möglich.

Um etwaige andere Körper isolieren zu können, wurde der Versuch in grösserem Masstabe durchgeführt, mit einer wichtigen Variation. 20 gr Chinon wurden in 250 gr absolutem Alkohol gelöst, trockenes Salzsäuregas bis zur Gewichtszunahme von 2 gr eingeleitet und die so erhaltene Lösung einen Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Sie war jetzt hellgelb geworden.

Ein kleiner Teil dieser Reaktionsflüssigkeit wurde im evakuierten Exsikkator verdunsten gelassen. Es blieb eine schön gelbe, kristallinische Masse zurück. Diese, mit Ligroin am Rückflusskühler behandelt, löste sich fast ganz farblos auf und kristallisierte in gleicher Form, wie beim vorhergehenden Versuch angegeben, aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin schmolz der Körper glatt bei 104°. Auch dem Geruch und Aussehen nach war er völlig identisch mit dem früher erhaltenen Produkt.

Die Hauptmenge der hellgelben Lösung wurde in eine Druckflasche eingefüllt und sieben Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Alsdann wurde auch diese Lösung im Vakuum verdunsten gelassen, wobei ebenfalls ein kristallinisches, gelbes Produkt zurückblieb. Die Ausbeute belief sich, von 10 gr Chinon ausgehend, auf ca. 14 gr Rohsubstanz. Diese wurde teils der Vakuumdestillation unterworfen, teils mit Ligroin behandelt.

Bei der Destillation im Vakuum ging bei 110°—115° und 10,5 mm Druck ein dickes gelbliches Öl über, welches rasch erstarrte. Bei stärkerem Erhitzen, ca. 125°, trat Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Das festgewordene Destillat wurde mehrmals mit Ligroin behandelt, wobei wiederum der frühere Körper vom Sch. P. 103° erhalten wurde.

Bei der Behandlung des zweiten Teiles der Rohsubstanz mit Ligroin erhielt ich ebenfalls wieder ein einheitlich aussehendes Produkt vom Sch. P. 103°. Aus den verschiedenen Ligroinmutterlaugen konnte ich neben der Hauptsubstanz in ganz geringer Menge Körper von bedeutend höheren Schmelzpunkten isolieren Das Hauptprodukt kristallisierte ich alsdann ca. zehnmal aus Ligroin um, wobei es schliesslich in blendend weissen Blättchen vom Sch. P. 104,5° erhalten wurde.

Dieser Schmelzpunkt stimmte mit dem des Monochlorhydrochinons überein, für welchen Körper von Levy und G. Schultz[1]) 106°, in einer anderen Abhandlung von H. Schulz[2]) 103°—104° angegeben wird. Ebenso sprach auch die Analyse für diese Verbindung:

0,1712 gr Sbst. : 0,3131 gr CO_2; 0,0556 gr H_2O.
0,2201 gr Sbst. : 0,2178 gr AgCl

$C_6H_5O_2Cl$. Ber. : C 49,82; H 3,46; Cl 24,56;
Gef. : C 49,87; H 3,61; Cl 24,50.

Zur weiteren Identifizierung wurde Monochlorhydrochinon nach Angabe von G. Schultz durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine nicht zu konzentrierte Lösung von Chinon in Chloroform dargestellt. Dieses Produkt, ebenfalls aus Ligroin umkristallisiert, zeigte völlige Uebereinstimmung mit dem von mir erhaltenen Körper, z. B. im Schmelzpunkt (105°), Aussehen, Geruch, Verhalten zu Lösungsmitteln und Analyse:

0,1219 gr Sbst. : 0,2226 gr CO_2; 0,0389 gr H_2O.
0,2324 gr Sbst. : 0,2298 gr AgCl

$C_6H_5O_2Cl$. Ber. : C 49,82; H 3,46; Cl 24,56;
Gef. : C 49,81; H 3,55; Cl 24,48.

Es hatte sich also aus diesen Versuchen ergeben, dass bei Einwirkung von einprozentiger alkoholischer Salzsäure auf Chinon, wenn man nachher *nicht* erhitzt, sich *nur* Monochlorhydrochinon bildet; *erhitzt* man, so entsteht *auch*

[1]) Ann. 210. 138.
[2]) Ber. 15. 654.

der Hauptsache nach diese Substanz, aber in *geringer* Menge noch *höher* gechlorte Hydrochinone.

Um die Trennung der verschieden gechlorten Hydrochinone besser durchführen zu können, stellte ich aus dem Rohprodukte die Acetyl- beziehungsweise Benzoylverbindungen her.

Die Acetylierung wurde in der Weise vorgenommen, dass die Rohsubstanz in etwas überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Zugabe von ein bis zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gelöst wurde. Diese Lösung wurde dann kurze Zeit im siedenden Wasserbade erwärmt, um alle gechlorten Hydrochinone in die betreffenden Diacetylverbindungen zu überführen, und darauf in kaltes Wasser gegossen. Das Acetylprodukt fiel zuerst als Öl aus, wurde aber beim Umrühren sofort fest. Alsdann wurde es durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus stark verdünntem Alkohol gereinigt Dabei erhielt ich der Hauptsache nach einen Körper vom Sch. P. 69,5°—70,5°, welcher mit dem von G. Schultz[1]) beschriebenen Diacetylmonochlorhydrochinon (Sch. P. 72°) übereinstimmte. Die Analyse dieses Produktes ergab folgende Daten:

0,1304 gr Sbst. : 0,2516 gr CO^2; 0,0445 gr H^2O;
0,2098 gr Sbst. : 0,1325 gr AgCl.
$C^{10}H^9O^4Cl$. Ber. : C 52,52; H 3,94; Cl 15,54;
Gef. : C 52,61; H 3,79; Cl 15,63.

Ferner isolierte ich in geringer Menge ein in glänzenden, derben, stabförmig aneinander gereihten Nadeln kristallisiertes Produkt vom Sch. P. 141,5°, welches Diacetyl-2,5-dichlorhydrochinon war. G. Schultz[2]) gibt für diesen Körper den Schmelzpunkt zu 141° an.

Weiterhin war es mir möglich, wenig eines Acetylproduktes vom Sch. P. 66° zu fassen. Da nun die angewandte Acetylierungsmethode eine sehr energische ist, so war es wohl ausgeschlossen, dass in diesem Körper die Monoacetyl-

[1]) Ann. 210. 140.
[2]) Ann. 210. 148.

verbindung des Monochlorhydrochinons, Sch.P. 62°, vorlag, zumal ich das Rohacetylprodukt nochmals in gleicher Weise der Acetylierung unterworfen hatte. Vielmehr glaube ich annehmen zu dürfen, das Diacetyl - 2,6 - dichlorhydrochinon isoliert zu haben, für welchen Körper Levy[1]) 66,5° als Schmelzpunkt angibt. Allerdings führt Ling[2]) an, dass die gleiche Verbindung bei raschem Erhitzen bei 85°—86°, langsam erhitzt bei 111°—113° schmilzt.

Es sei noch erwähnt, dass ich ein Acetyltrichlorhydrochinon nicht erhalten habe.

Auf eine Eigentümlichkeit des Diacetylmonochlorhydrochinons möchte ich an dieser Stelle noch hinweisen. Ich habe diese Verbindung stets aus Alhohol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert und dabei folgende Beobachtung gemacht: Aus sehr stark konzentrierter alkoholischer Lösung fällt der Körper nicht aus, er scheint übersättigte Lösungen zu bilden. Erst auf Zusatz von Wasser beginnt die Abscheidung, und zwar zeigen die Kristalle je nach der Konzentration der Lösung und der Menge des zugesetzten Wassers verschiedene Formen:

1. Rautenförmige, dicke Tafeln mit Vertiefungen, welche das Aussehen von Rhomboedern haben. Sie sind wohl identisch mit den von H. Schulz[3]) beobachteten dicken Tafeln.
2. Farblose, durchsichtige Nadeln, wohl übereinstimmend mit den von Levy und G. Schultz[4]) erhaltenen farblosen, durchsichtigen Prismen.

Der Schmelzpunkt wurde von mir für beide Kristallformen als der gleiche, 69,5°—70,5°, befunden.

Bei den Dibenzoylverbindungen, welche nach Schotten-Baumann hergestellt wurden, gelang es mir nicht, ein einheitliches Produkt zu isolieren. Die Rohbenzoylsubstanz kristallisierte ich aus heissem Alkohol um und erhielt lange,

[1]) Ber. 16. 1445.
[2]) Soc. 61. 560.
[3]) Ber. 15. 654.
[4]) Ann. 210. 140.

filzige, weisse Nadeln mit seidenartigem Glanze. Trotz mehrfachen Umkristallisierens blieb der Schmelzpunkt konstant bei 138,5°—139°, während von Levy und G. Schultz[1]) für Dibenzoylmonochlorhydrochinon als Schmelzpunkt 130° angegeben wird. Es musste wohl als ein Gemisch betrachtet werden, zumal die Analyse auch einen zu hohen Chlorgehalt und zu niedrigen Kohlenstoffwert ergab:

0,1785 gr Sbst. : 0,4381 gr CO_2; 0,0598 gr H_2O;
0,2980 gr Sbst. : 0,1463 gr AgCl

$C_{20}H_{13}O_4Cl$. Ber. : C 68,08; H 3,68; Cl 10,07;
Gef. : C 66,94; H 3,72; Cl 12,15.

Aus diesen Versuchen ergeben sich folgende Resultate:

1. Bei Einwirkung von einprozentiger, alkoholischer Salzsäure auf Chinon erhält man gechlorte Hydrochinone als Endprodukte.
2. Arbeitet man *ohne* Erwärmung, so bildet sich *nur Monochlor*hydrochinon.
3. *Erhitzt* man die Reaktionsflüssigkeit, sodass die Salzsäure energischer einwirken kann, so erhält man *auch Dichlor*hydrochinone.
4. Die verschieden gechlorten Hydrochinone sind am besten mit Hilfe ihrer Acetylverbindungen zu trennen.
5. Ob man einprozentige alkoholische Salzsäure, also ganz verdünnte Salzsäure, auf Chinon oder Salzsäuregas auf eine Chinonlösung in Chloroform, also gleichsam sehr konzentrierte Salzsäure[2]) — in beiden Fällen bei gewöhnlicher Temperatur — einwirken lässt, übt auf den Verlauf der Reaktion *keinen* Einfluss aus. Denn als Endprodukt erhält man beidesmal Monochlorhydrochinon.[3]) Jedoch bleibt im einen Falle die

---

[1]) Ann. 210. 142.

[2]) HCl ist in Chloroform nur sehr wenig löslich.

[3]) G. Schultz gibt an, dass er bei seinen Versuchen *Dichlor*hydrochinone *nicht* nachweisen konnte (Ann. 210. 140.); Wichelhaus und Sarauw haben durch Eintragen von Chinon in konzentrierte Bromwasserstofflösung neben Monobromhydrochinon auch höher gebromte Hydrochinone erhalten. (Ber. 12. 1504.)

Endsubstanz, weil in Alkohol sehr leicht löslich, in Lösung, im anderen Falle fällt sie, da in kaltem Chloroform fast unlöslich, aus.

Dass zwischen beiden Versuchen, wenn sie bei Zimmertemperatur durchgeführt werden, völlige Analogie besteht, möchte ich durch folgende Beobachtungen noch beweisen:

Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Chinonlösung bis zum Gehalt von 1 Prozent HCl tritt *schwache* Wärmeentwicklung auf, und die Flüssigkeit färbt sich aus gelb zuerst rot, dann rotbraun und schliesslich nach längerem Stehen hellgelb. Die Farbenänderung beruht wohl auf der intermediären Bildung von Chinonchlorhydrochinon, welches unter dem weiteren Einfluss von Salzsäuregas schliesslich vollständig in Monochlorhydrochinon umgewandelt wird.

Leitet man Salzsäuregas in eine Chinonlösung in Chloroform ein, so kann man den Verlauf des Prozesses direkt verfolgen. Schon nach kurzem Einleiten in eine nicht zu konzentrierte Chinonlösung bildet sich ein dichter Brei von dunklen, grünschimmernden, schmal-langen Blättchen, die bei weiterem Einleiten missfarbig werden, dann verschwinden und durch weisses Monochlorhydrochinon ersetzt werden. Die zuerst erhaltenen Kristalle, welche makroskopisch ganz das Aussehen von gewöhnlichem Chinhydron [1]) besitzen und sich auch auf Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure zu einer Chinonlösung in Chloroform bilden, habe ich abfiltriert und mit Chloroform schnell nachgewaschen. Es zeigte sich, dass sie chlorhaltig waren und bei 144° bis 145° schmolzen. Infolgedessen lag die Vermutung nahe, dass dies Produkt identisch sei mit Chinonmonochlorhydrochinon, dessen Schmelzpunkt zu 145° angegeben wird.[2]) In

[1]) Nach Angaben von Sarauw (Ann. 209. 104.), Clark (Am. chem. J. 14. 571.) und Michael (J. f. pr. Ch. [2]. 79. 423.), die ich nach meinen Beobachtungen bezweifeln muss, soll gewöhnliches Chinhydron ein Vorprodukt des Monochlorhydrochinons aus Chinon und Salzsäure sein.

[2]) Ling, Baker, Soc. 63. 1316.

der Tat ergab ein Vergleich mit diesem Körper, der leicht durch Zusammengeben äquivalenter Mengen der Komponenten in Chloroformlösung zu erhalten ist, *völlige* Übereinstimmung. Namentlich war auch das sehr charakteristische, mikroskopische Bild dasselbe. Beide Körper bildeten doppelbrechende, zweiachsige, dichroitische Kristalle von wetzsteinförmiger Gestalt, welche die Eigentümlichkeit zeigten, dass ähnlich wie beim Turmalin der eine der beiden, zu einander senkrecht polarisierten Strahlen fast vollständig absorbiert wurde.

Die Bildung des Chinonmonochlorhydrochinons lässt sich in der Weise deuten, dass sich zunächst entsprechend der Annahme von Kekulé[1]) ein Zwischenprodukt:

$$C_6H_4{<}^{OH}_{OCl}$$

nach folgender Formulierung bildet:

$$C_6H_4{\leqslant}^{O}_{O} + HCl = C_6H_4{<}^{OH}_{OCl}$$

Das letztere lagert sich dann um zu Monochlorhydrochinon:

$$C_6H_3Cl{<}^{OH}_{OH},$$

und dieses tritt *sofort*, ohne dass es vorher zur Ausscheidung gelangt,[2]) mit noch vorhandenem Chinon zu Chinonmonochlorhydrochinon zusammen.

Übrigens möchte ich nicht unterlassen zu bemerken, dass man die Bildung des Monochlorhydrochinons auch vielleicht im Sinne von Wichelhaus[3]) entsprechend den Gleichungen:

$$C_6H_4{\leqslant}^{O}_{O} + 2\,HCl = Cl_2 + C_6H_4{<}^{OH}_{OH}$$

$$C_6H_4{<}^{OH}_{OH} + Cl_2 = HCl + C_6H_3Cl{<}^{OH}_{OH}$$

---

[1]) Chemie der Benzolderivate, 1. 361. (Lehrb. III. 199.)

[2]) In kaltem Chloroform ist Monochlorhydrochinon nämlich schwer löslich.

[3]) Ber. 12. 2. 1504.

annehmen kann. Diese Anschauung wird z. B. von Sarauw,[1]) G. Schultz,[2]) R. Hirsch,[3]) Carstanjen,[4]) R. Schmitt und M. Andresen[5]) vertreten. Dagegen lässt sich jedoch einwenden, dass die Bildung von Monochlorhydrochinon auch bei Anwendung von einprozentiger alkoholischer Salzsäure, also ganz verdünnter Salzsäure, erfolgt, wobei eine Oxydation der HCl durch das Chinon unter Freiwerden von Chlor nicht recht wahrscheinlich ist.

---

[1]) Ber. 13. 209. (vergl. Ann. 209. 93.)
[2]) Ann. 210. 135.
[3]) Ber. 13. 1907.
[4]) J. f. pr. Ch. [2] 23. 431.
[5]) J. f. pr. Ch. [2] 23. 435.

II.

Gewöhnliches Chinhydron und sein Natriumsalz.

a) Chinhydron.

Beim Vermischen von heissen, wässerigen Chinon- und Hydrochinonlösungen [1]) (Molekularverhältnis 1 : 1) schieden sich aus der dunklen Flüssigkeit sogleich kleine, grünschwarze Nadeln von Chinhydron aus, welche im durchfallenden Lichte rotbraun gefärbt erschienen. Sie schmolzen bei 170°, und nach Umkristallisieren aus heissem Eisessig, aus welchem schöne lange Prismen erhalten wurden, glatt bei 171°.[2]) Die Ausbeute war fast theoretisch, z. B. wurden aus 20 gr Substanz 17 gr Chinhydron erhalten, während die Theorie 20,17 gr verlangt. Chinhydron wurde in fast allen Lösungsmitteln mit gelber Farbe infolge von Dissoziation gelöst,[3]) wie aus nachstehender Tabelle[4]) zu ersehen ist:

	Wasser	Alkohol	Äther	Äther-Alkoh.	Aceton	Essigester	Eisessig	Benzol	Ligroin	Chloroform
kalt	s. l. gelblich	l. l. gelb	l. l. gelb	l. l. gelb	s. l. l. gelb	l. l. gelb	l. gelb	s. s. l.	s. s. l.	s. l. gelblich
warm	l. l. dunkelgelb							l. gelb	s. s. l.	l. l. gelb

Beim Verdunsten der Lösungsmittel vereinigten sich die Komponenten wieder zu Chinhydron.

---

[1]) Nietzki, Ann. 215. 130.
Hesse, Ann. 200. 248.
Wichelhaus, Ber. 12. 1500.

[2]) Klinger, Standke. Ber. 24. 1341.

[3]) Torrey, Hardenbergh, C. 05. I. a. 869.

[4]) Erklärungen zu den Abkürzungen der Tabelle:
s. s. l. = sehr schwer löslich
s. l. = schwer löslich
l. = löslich
l. l. = leicht löslich
s. l. l. = sehr leicht löslich.

b) Natriumsalz.

Willstätter und Kalb[1]) stellten ein violettes Natriumsalz des gewöhnlichen Chinhydrons dar, welches sie aber nicht näher untersuchten.

Ich stellte das Natriumsalz auf folgende beiden Weisen her:

1. 6 gr Chinhydron wurden in nicht zu viel Äther-Alkohol (absolut) gelöst und eine Lösung von ca. 1 gr Natrium in wenig Alkohol (etwas unter der Theorie = 1,26 gr Natrium liegend) tropfenweise hinzugegeben. Es fiel sofort ein schön blaues Salz aus, welches abgesaugt, mit Äther mehrmals gut durchgewaschen und über *konzentrierter Schwefelsäure* getrocknet wurde, wobei es eine blauviolette Farbe annahm. Dieses Salz wird in der Folge als Salz I bezeichnet werden.
2. 6 gr Chinhydron löste ich in wenig absolutem Äther und liess eine Lösung von 1,26 gr Natrium in wenig Alhohol (berechnet für $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$) zutropfen. Dabei fiel sogleich ein schön blaues Salz aus. Dieses reinigte ich in gleicher Weise wie Salz I. Über *konzentrierter Schwefelsäure* wurde es ebenfalls blauviolett. Es soll als Salz II bezeichnet werden.

Von diesen Salzen wurden, nachdem sie in fein pulverisiertem Zustande über *konzentrierter Schwefelsäure* bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden waren, Natriumbestimmungen ausgeführt. Sie wurden in einer Platinschale mit konzentrierter Schwefelsäure mehrmals vorsichtig abgeraucht, der rein weisse Rückstand wurde mit Ammoniumkarbonat geglüht und das Na_2SO_4 als solches gewogen.

---

[1]) Ber. 38. 1. 1237. [Es ist dies die einzige Angabe in der Litteratur über dieses Salz.]

Die Analysen ergaben folgende Werte:

	Substanz in gr	gef. Na_2SO_4 i. gr	berech. Na in gr	berech. auf Proz.
Salz I:	0,3077	0,1516	0,0491	15,95
	0,1413	0,0694	0,0225	15,92
	0,2838	0,1286	0,0417	14,69
Salz II:	0,2829	0,1439	0,0467	16,51
	0,2908	0,1471	0,0477	16,40
	0.2013	0,0998	0,0324	16,10
	0,1823	0,0932	0,0302	16,56

Der theoretische Natriumwert für $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(ONa)_2$ beträgt 17,56 %. Die für Salz I gefundenen Werte wichen stark von der Theorie ab, aus unbekannten Gründen. Für die folgenden Versuche wurde nur Salz II verwendet.

Es lag nahe zu vermuten, dass das Salz über *konzentrierter Schwefelsäure* nicht ganz trocken wird. Deshalb wurde Salz II im *Vakuum* über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz, welche nach ca. 3 Tagen erreicht war, getrocknet. Dabei änderte sich die Farbe des Salzes von blauviolett nach olivgrün. Es war in diesem Zustande äusserst hygroskopisch und nahm beim Liegen an der Luft nach einigen Tagen wieder seine alte, blauviolette Farbe an. Die Natriumbestimmungen des olivgrünen Salzes ergaben jetzt folgende Resultate:

Substanz in gr	gef. Na_2SO_4 i. gr	berech. Na in gr	berech. auf Proz.
0,0895	0,0474	0,0154	17,21
0,1532	0,0812	0,0263	17,16
0,1202	0,0650	0,0210	17,47

Diese Werte stimmen mit der Theorie = 17,58 ziemlich gut überein.

Der Farbenwechsel des Salzes von blauviolett in olivgrün liess vermuten, dass das Natriumsalz ein Molekül Kristallwasser besitzt. Man gelangt so für Natrium (berechnet auf $C_6H_4O_2$ $C_6H_4(ONa)_2 \cdot H_2O$) zu dem theoretischen Werte 16,43%. Mit diesem Werte decken sich die Zahlen, welche für das über *konzentrierter Schwefelsäure* getrocknete Salz II gefunden wurden, sehr gut.

Zur Bestimmung des Kristallwassers wurde wie folgt, verfahren:

Das über *konzentrierter Schwefelsäure* getrocknete, blauviolette Salz II wurde im verschlossenen Wägeröhrchen mit Schiffchen gewogen, im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz (ca. 2 Stunden[1]) erhitzt und wieder gewogen Es ergaben sich folgende Werte:

0,1606 gr Sbst.: 0,0097 gr Verlust = 6,03% Wasser.

Dieser Wert deckt sich mit dem theoretischen = 6,42% annähernd. Das so behandelte Salz, welches schön olivgrün war, wurde nochmals auf Natrium untersucht und es wurde gefunden:

0,1009 gr Sbst.: 0,0540 gr Na_2SO_4 = 17,34% Na.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass die Darstellung des Natriumsalzes auch mit einem *Ueberschuss* von Natriumäthylat versucht wurde. Jedoch wurden bei dem so er-

[1]) Auch bei längerem Erhitzen auf 105° verlor das olivgrüne Salz nichts mehr an Gewicht.

haltenen Salze zu hohe Natrium- und Wasserwerte gefunden, wohl auf die Anwendung von überschüssigem Natriumäthylat zurückzuführen

Die Ergebnisse der mit dem Natriumsalz des Chynhydrons ausgeführten Versuche waren also kurz folgende:

1. Das Natriumsalz besitzt ein Molekül Kristallwasser, welches im *Vakuum* über konzentrierter Schwefelsäure weggeht.
2. Das Salz $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(ONa)_2 \cdot H_2O$ ist blauviolett; durch den Verlust des Kristallwassers wird es olivgrün.
3. Das Natriumsalz ist gegen Temperaturen von 105° beständig.
4. Es kann nicht kristallisiert erhalten werden.

---

c) Versuche, das gewöhnliche Chinhydron zu acetylieren und methylieren.

1. Acetylierung.

1. Versuch.

Chinhydron wurde in Essigsäureanhydrid, in welchem es allein wenig löslich ist, unter Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die Lösung war gelbbraun gefärbt. Nach kurzem, gelinden Erwärmen schied sich beim Eingiessen in kaltes Wasser ein weisser Körper ab, welcher nach Umkristallisieren aus Alkohol als die Diacetylverbindung des Hydrochinons, Sch.-P. 123°, erkannt wurde. Es trat also bei dieser Acetylierungsmethode eine vollständige Zersetzung ein. Hesse[1]) hat diese Tatsache benützt, um durch Wägung des so erhaltenen Diacetylhydrochinons die Wöhler'sche Formel zu stützen. Weitere Produkte waren nicht fassbar.

---

[1]) Ann. 200. 248.

2. Versuch.

Ca. 2 gr Chinhydron wurden in 25 ccm absolutem Aether gelöst und unter guter Kühlung ca. 1 gr Acetylchlorid tropfenweise hinzugegeben, wobei eine schwache Wärmeentwicklung stattfand. Die rotbraune Aetherlösung wurde zwei Stunden, vor Feuchtigkeit geschützt, sich selbst überlassen. Nach dem Verdunsten des Aethers wurden ebenfalls nur Spaltungsprodukte des Chinhydrons festgestellt: Chinon, Hydrochinon (beide Körper hatten sich zum Teil wieder zu Chinhydron vereinigt) und wenig Diacetylhydrochinon.

3. Versuch.

Wenig Chinhydron wurde in Pyridin gelöst, die Lösung war blutrot Unter guter Kühlung wurde alsdann Acetylchlorid tropfenweise zugefügt, wobei zuerst salzsaures Pyridin ausfiel, welches sich jedoch bald wieder löste. Die rote Reaktionsflüssigkeit wurde nach einigem Stehen in verdünnte, kalte Schwefelsäure gegossen. Es schied sich dabei in geringer Menge ein weisser Niederschlag ab. Dieser musste seinem Schmelzpunkte nach (121°—122°) als Diacetylhydrochinon angesprochen werden. Weitere Produkte konnte ich nicht isolieren.

2. Methylierung.

1. Versuch.

Ca. 2 gr Chinhydron wurden in Pyridin gelöst und unter guter Kühlung mit Eis Dimethylsulfat hinzugegeben. Dabei trat eine schwache Erwärmung ein und die blutrote Lösung wurde schmutzig braun. Nach mehrstündigem Stehen wurde sie in stark verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Es fiel alsbald ein brauner Niederschlag in *sehr geringer Menge* aus. Dieser wurde abfiltriert und ging mit siedendem Aether fast gänzlich mit rotgelber Farbe in Lösung. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieben kleine, rote Nadeln. Aus Alkohol, unter Zusatz von Petroläther, in welchem sie fast unlöslich waren, umkry-

stallisiert, wurden sie in Form kleiner, zinnoberroter, büschelförmig verwachsener Nädelchen erhalten. Diese zersetzten sich bei ca. 245° und schmolzen unscharf bei ca. 260° unter starkem Aufblähen.

Die schwefelsaure Mutterlauge wurde ausgeäthert. Aus dieser Aetherlösung konnte neben geringen Mengen eines harzigen, dunklen Produktes *nur* Hydrochinon (ca. 0,8 gr) isoliert werden, welches durch Ueberführung in seine Diacetylverbindung (Sch.-P. 123°) identifiziert wurde.

2. Versuch.

5 gr Chinhydron wurden in 50 ccm Pyridin gelöst und zu dieser Lösung bei *Eiskühlung* und Innehaltung einer Temperatur von —8° bis —5° tropfenweise 2,88 gr Dimethylsulfat unter Umschütteln gegeben. Die missfarbig gewordene Reaktionsflüssigkeit wurde zwanzig Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und dann in ca. 200 ccm stark verdünnte Schwefelsäure gegossen. Der dabei ausfallende braune Niederschlag wurde mit Aether, dann mit Alkohol behandelt, und so erhielt ich die gleichen roten Nadeln wie beim vorhergehenden Versuch. Die Ausbeute war jedoch auch diesmal so gering, dass nach öfterem Umkristallisieren und verschiedenen Schmelzpunktsbestimmungen nichts mehr zur weiteren Untersuchung übrig blieb.

Bei Aufarbeitung der schwefelsauren Mutterlauge wurde, abgesehen von ganz geringen Mengen eines gelben, öligen, geruchlosen Produktes und eines dunklen harzigen Körpers, ebenfalls *nur* Hydrochinon (ca. 2 gr) erhalten.

Beide Methylierungsversuche des Chynhydrons zeigten also eine Zersetzung dieses Körpers an.

d) Acetylierungs- und Methylierungsversuche mit Hilfe des Natriumsalzes.

1. Acetylierung.

1. Versuch.

3 gr wasserfreies, grünes Natriumsalz wurden fein pulverisiert, in 30 ccm absolutem Aether suspendiert und

unter Kühlung mit Eis 1,7 gr Acetylchlorid (etwas weniger als die theoretische Menge = 1,8 gr) tropfenweise unter Umschütteln hinzuzugeben. Es trat eine ganz schwache Wärmeentwicklung auf. Die ätherische Lösung, welche nach einstündigem Stehen in Eis rotbraun geworden war, wurde abfiltriert und verdunstet. Sie hinterliess Chinon, gewöhnliches Chinhydron und Diacetylhydrochinon.

Der von der Aetherlösung abfiltrierte Rückstand, welcher nach öfterem Auswaschen mit Aether grau geworden war, erwies sich hauptsächlich als NaCl.

2. Versuch.

2 gr wasserfreies, grünes Natriumsalz wurden mit 25 ccm absolutem Aether aufgeschwemmt und unter *starker* Eiskühlung bei vorgelegtem Chlorcalciumrohr mit 1,2 gr frisch destilliertem Acetylchlorid (S. P. 51°) tropfenweise versetzt. Nach einstündigem Stehen wurde die rotbraune Aetherlösung abfiltriert. Sie lieferte die gleichen Produkte wie bei dem vorhergehenden Versuch.

Der Rückstand war ebenfalls wieder der Hauptsache nach NaCl.

2. Methylierung.

1. Versuch.

Etwas *blauviolettes* Natriumsalz wurde in wenig Aether suspendiert und dazu bei Eiskühlung Dimethylsulfat tropfenweise gegeben. Das Salz wurde kaum angegriffen; denn die ätherische Lösung hinterliess nach einstündigem Stehen beim Verdunsten fast ausschliesslich unverändertes Dimethylsulfat und daneben Spuren von gewöhnlichem Chinhydron.

Der abfiltrierte Rückstand war zumeist nicht angegriffenes Natriumsalz.

Eine Wiederholung des Versuches mit der theoretischen Menge Dimethylsulfat ergab die gleichen Resultate.

2. Versuch.

Grünes Natriumsalz wurde wie bei dem vorhergehenden Versuche behandelt. Die Beobachtungen waren hiebei dieselben.

3. Versuch.

Etwas grünes Salz wurde mit Dimethylsulfat im heissen Wasserbade behandelt. Dabei trat Lösung mit dunkelgelbbrauner Farbe ein. Die Lösung wurde nach zweitägigem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure mit absolutem Aether extrahiert, wobei sich ein geringer, gelbbrauner, anorganischer Niederschlag abschied, welcher als Na_2SO_4 angesprochen werden musste.

Die Aetherlösung, die gelbrot war und violette Fluoreszenz zeigte, hinterliess beim Verdunsten einen braunen, öligen Rückstand mit fenchelartigem Geruch. Dieses Produkt war wohl hauptsächlich verunreinigtes Monomethylhydrochinon (siehe Versuch 5).

4. Versuch.

3 gr grünes Salz wurden in 25 ccm absolutem Äther digeriert, tropfenweise mit 1,44 gr Dimethylsulfat versetzt und zwei Stunden zum Sieden erwärmt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde dann einige Stunden in der Kälte sich selbst überlassen. Die abfiltrierte, dunkelweinrote Ätherlösung hinterliess beim Verdunsten nur gefärbtes Dimethylsulfat (der angewandten Menge ziemlich entsprechend) und Spuren von Chinhydron. Auch konnte wieder ein *schwacher* fenchelartiger Geruch wahrgenommen werden.

Der Rückstand vom Abfiltrieren der Ätherlösung bestand aus unverändertem Natriumsalz mit etwas Na_2SO_4.

5. Versuch.

3 gr grünes Salz, 15 ccm absoluter Alkohol und 3,25 gr Jodmethyl wurden in einer Bombenröhre zwei Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach völligem Erkalten wurde der Bombeninhalt filtriert. Der Rückstand war teils unverändertes Salz, teils NaJ; denn er verbrannte auf dem Platinblech mit Hinterlassung eines Rückstandes, welcher, in Wasser gelöst, mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von AgJ bildete.

Die abfiltrierte alkoholische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein rotbraunes, zähflüssiges Produkt, welches mit farblosen Kristallen durchsetzt war und stark nach Fenchel roch. Auf dem Tonteller abgepresst, wurde die Substanz zum Teil mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt und Petroläther als das beste befunden. Es wurde daher alles mit Petroläther erwärmt. Dabei ging die Hauptmenge mit gelber Farbe in Lösung, das übrige *verharzte*. Nach einiger Zeit kristallisierten aus der Petrolätherlösung kleine, farblose, rhombische Blättchen vom Sch. P. 54° aus. Sie wurden für Monomethylhydrochinon angesprochen, welches in farblosen, rhombischen Blättern oder prismatischen Tafeln vom Sch P. 53° kristallisiert. Mit Rücksicht auf den oben erwähnten, fenchelartigen Geruch ist zu bemerken, dass Habermann[1]) bei der Darstellung des Monomethylhydrochinons ein Nebenprodukt erhalten hatte, welches ebenfalls einen Fenchelgeruch besass.

Bei diesen Versuchen hatte sich also gezeigt, dass trotz der verschiedenartigsten Versuchsbedingungen stets sich Zersetzungsprodukte bilden, aber niemals ein acetyliertes oder methyliertes Chinhydron erhalten wird.

---

[1]) Ann. 177. 338; 200. 254.

III.

Phenochinon und sein Natriumsalz.

a) Phenochinon.

Phenol und Chinon wurden im Molekularverhältnis 2 : 1 getrennt in heissem Ligroin gelöst,[1]) und die Phenollösung zu der des Chinons gegeben. Es trat sogleich eine tiefe Rotfärbung ein. Aus dieser Reaktionsflüssigkeit schieden sich beim Erkalten lange, rote, glänzende Nadeln von Phenochinon aus, welche mit kaltem Petroläther gereinigt und über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet bei 70°—71° schmolzen. Eine Wasserstoffentwicklung und Bildung von Reduktionsprodukten wie Hydrochinon und gewöhnliches Chinhydron wurden *nicht* beobachtet Mit den aus den Mutterlaugen gewonnenen Produkten wurde eine fast theoretische Ausbeute erzielt, z. B. aus 10 gr Chinon und 17,4 gr Phenol 24,5 gr Phenochinon (theoretisch 27,4 gr).

Das erhaltene Produkt besass einen schwach stechenden Chinongeruch, jedoch war es nicht selbstveränderlich[2]); vielmehr hatte es, selbst nach *langem* Aufbewahren, seine Farbe und seinen Glanz beibehalten. Beim Erhitzen auf 100° im verschlossenen Reagenzglase schmolz das Phenochinon mit braunroter Farbe; beim Erkalten erstarrte es teils unverändert, teils sublimierten die Komponenten und vereinigten sich wieder zu Phenochinon. Steigerte man die Temperatur auf 160°, so trat deutliche Zersetzung ein. Mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin, in denen es in der Kälte fast unlöslich, in der Wärme mit roter Farbe löslich war, löste es sich in allen sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln sofort mit gelber Farbe. Dieser Farbenwechsel beruht ebenfalls wie beim gewöhnlichen Chinhydron auf einer stattfindenden Dissoziation in die Komponenten;[3]) denn beim Verdunsten dieser Lösungen regenerierte sich Phenochinon.

---

[1]) Hesse, Ann. 200. 251.
[2]) Ber. 5. 248; [C. 72. 340.]
[3]) Torrey, Hardenbergh, C. 05. I. a. 869.

b) Natriumsalz des Phenochinons.

C. L. Jackson und G. Oenslager[1]) stellten das Natriumsalz des Phenochinons her, indem sie teils auf Chinon Natriumphenylat, teils auf Phenochinon Natrium-β-naphtylat einwirken liessen. Für die so erhaltenen beiden Produkte, welche gleiches Aussehen und gleiche Eigenschaften besassen, fanden sie folgende, mit dem theoretischen Natriumwerte für $C_6H_4O_2 \cdot 2C_6H_5ONa$ annähernd übereinstimmende Analysenresultate:

1. Gef. : 13,09 % Ber. : 13,53 %
2. „ : 12,89 %

Da ich bei dem Natriumsalz des gewöhnlichen Chinhydrons ein Molekül Kristallwasser konstatiert hatte, so lag die Vermutung nahe, dass auch das Phenochinon ein analoges Natriumsalz bilde. Um dies festzustellen, verfuhr ich in folgender Weise:

5 gr Phenochinon wurden in 50 ccm absolutem Äther gelöst und hierzu eine Lösung von 0,78 gr Natrium in wenig Alkohol (berechnet für $C_6H_4O_2 \cdot 2C_6H_5OH$) gegeben. Es fiel sofort ein blaues Salz aus. Dieses wurde abgesaugt, mit absolutem Äther mehrmals gut durchgewaschen und alsdann über *konzentrierter Schwefelsäure* getrocknet. Dabei änderte sich die Farbe von blau in blaugrün. Nach erreichter Gewichtskonstanz wurde analysiert:

Substanz in gr	gef. Na_2SO_4 i. gr	berech. Na in gr	berech. auf Proz.
0,6244	0,2453	0,0794	12,71
0,4683	0,1799	0,0582	12,42

Da der theoretische Natriumwert für

$$C_6H_4O_2 \cdot 2C_6H_5O\,Na \cdot H_2O = 12{,}85\,\%$$

beträgt, so stimmten die gefundenen Zahlen hiermit gut überein.

---

[1]) Am. chem. J. 18. 1—22. (C. 95. III. 2. 483; Ber. 28. 1614.)

Im *Vakuum* bis zur Gewichtskonstanz über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, wurde das Salz olivgrün und lieferte bei der Analyse folgenden Natriumwert:

0,1731 gr Sbst. : 0,0713 gr Na_2SO_4 = 0,0231 gr Na = 13,34 %.

Der theoretische Natriumwert für $C_6H_4O_2 \cdot 2\,C_5H_5ONa$ beträgt 13,53 %.

Zur Wasserbestimmung wurde, wie folgt, verfahren:

1. Das Natriumsalz, welches über *konzentrierter Schwefelsäure* bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war, wurde im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Dabei wurde es bald schwarzbraun, offenbar auf einer weitgehenden Zersetzung beruhend, wie auch folgende Daten zeigen:

	Dauer der Erhitzung	angewandte Subst. in gr	gef. Glühverlust	berechnet auf Prozent
	1/2 Std.	0,2635	0,0226	8,58
	1/2 Std.	0,2409	0,0078	2,96
	2 Std.	0,2331	0,0020	0,76
	2 Std.	0,2311	0,0010	0,38
	3 Std.	0,2301	0,0008	0,30
	3 Std.	0,2293	0,0000	0,00
Sa.:	11 Std.	0,2635	0,0342	12,98

Der Rückstand wurde nicht weiter untersucht. Die Wasserbestimmung war auf diese Weise unmöglich.

2. Das über *konzentrierter Schwefelsäure* bis zur Gewichtskonstanz getrocknete, blaugrüne Natriumsalz wurde im verschlossenen Wägeröhrchen mit Schiffchen ge-

wogen, dann im *Vakuum* über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen und wieder gewogen. Es ergab sich folgendes Resultat:

0,1317 gr Sbst. erlitten 0,0062 gr Verlust = 4,71 %.

Der theoretische Wert des Kristallwassers für $C_6H_4O_2 \cdot 2\,C_6H_5ONa \cdot H_2O$ beträgt 5,03 %.

Aus diesen Untersuchungen ergab sich also Folgendes:

1. Das Natriumsalz des Phenochinons enthält ein Molekül Kristallwasser, welches im *Vakuum* über konzentrierter Schwefelsäure weggeht.
2. Das Salz mit Kristallwasser: $C_6H_4O_2 \cdot 2\,C_6H_5ONa \cdot H_2O$ ist blaugrün; durch den Verlust des Kristallwassers wird es olivgrün.
3. Das Natriumsalz des Phenochinons ist gegen höhere Temperaturen unbeständig, geht ferner beim Liegen an der Luft in eine braune Masse über.
4. Es kann nicht kristallisiert erhalten werden.
5. Es ist unbeständiger als das Natriumsalz des gewöhnlichen Chinhydrons.

c) Acetylierung und Methylierung des Phenochinons.

1. Zur Acetylierung.

Da bereits von Ph. de Clermont und Chautard[1]) die Einwirkung von Acetylchlorid auf Phenochinon eingehend untersucht worden ist, und dabei Zersetzungsprodukte wie Phenylacetat und Monochlormonoacetylhydrochinon nachgewiesen wurden, so hielt ich eine Wiederholung dieses Versuches für unnötig.

2. Methylierung.

5 gr Phenochinon wurden in 30 ccm absolutem *Äther* gelöst und dazu ca. 2,5 gr Dimethylsulfat (berechnet für

[1]) C. r. 1902. 1072—1075. [C. 86. 522.]

$C_6H_4O_2 \cdot 2C_6H_5OH$ = 2,1 gr) gegeben. Es trat keine Wärmeentwicklung und keine Farbenänderung auf. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine Flüssigkeit mit violetter Fluoreszenz, welche stark nach Phenol roch.

Die gleiche Flüssigkeit wurde auch erhalten, wenn man Phenochinon *ohne* Anwendung eines Lösungsmittels mit der nötigen Menge Dimethylsulfats versetzte.

In den Reaktionsflüssigkeiten konnte wenig Chinon und nach Zerstörung des Dimethylsulfats mit Natronlauge Phenol, Anisol, methylschwefelsaures Natrium und Na_2SO_4 nachgewiesen werden.

d) Acetylierung und Methylierung des Natriumsalzes.

1. Zur Acetylierung.

Bei den Acetylierungsversuchen des Natriumsalzes des gewöhnlichen Chinhydrons waren nur Zersetzungsprodukte konstatiert worden. Daher wurden auch diese Versuche beim Natriumsalz des Phenochinons für zwecklos erachtet, zumal letzteres *viel* unbeständiger als das Chinhydronsalz ist, und ferner Acethylchlorid ein sehr energisch wirkendes Reagenz darstellt.

2. Methylierung.

1. Versuch.

3 gr olivgrünes, wasserfreies Natriumsalz, 15 ccm absoluter *Aether* und 2,51 gr Jodmethyl wurden im Bombenrohr ca. vier Stunden bei 70°—75° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die gelbe Aetherlösung von dem schwarzbraunen Rückstand abfiltriert.

Die Aetherlösung hinterliess beim Verdunsten ziemliche Mengen von Hydrochinon. Dieses wurde durch den Schmelzpunkt (167°), die Diacetylverbindung (Schmelzpunkt 121°—122°) und Ueberführung mit Eisenchlorid in Chinon nachgewiesen. Ausserdem konnte Phenol in geringer Menge isoliert werden, welches durch seinen Geruch und

durch die Eisenchloridreaktion [1]) als solches identifiziert wurde.

Der schwarzbraune Rückstand bestand hauptsächlich aus Jodnatrium mit geringen Beimengungen organischer Substanz. Letztere wurde aus der wässerigen Lösung des Rückstandes mit Aether extrahiert. Es hinterblieb beim Verdunsten ein rotbraunes, öliges, jodfreies Produkt, welches mit farblosen Kriställchen durchsetzt war und im Geruch schwach an den angenehmen Geruch des Monochlorhydrochinons erinnerte. Wegen der sehr geringen Menge war eine weitere Untersuchung unmöglich.

Oxydationsprodukte, welche sich durch die stattgefundene Reduktion des Chinons zu Hydrochinon gebildet haben mussten, konnten mit Bestimmtheit nicht nachgewiesen werden. Vielleicht lag in dem erhaltenen öligen, jodfreien Produkt ein derartiger Körper vor.

2. Versuch.

3 gr olivgrünes, wasserfreies Natriumsalz, 15 ccm absoluter *Alkohol* und 2,51 gr Jodmethyl wurden im Bombenrohr ca. vier Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die tief rotbraune, alkoholische Lösung von dem schwarzbraunen Rückstand abfiltriert. Letzterer wurde mit Alkohol gut ausgewaschen, bis der Waschalkohol fast farblos ablief. Die dunkelbraun gefärbten Waschflüssigkeiten wurden mit der Hauptlösung vereinigt.

Die fast farblosen und schwach gelb gefärbten alkoholischen Waschflüssigkeiten liessen beim Verdunsten fast reines Jodnatrium zurück.

Der graubraune Rückstand bestand der Hauptsache nach aus Jodnatrium, verunreinigt durch geringe Beimengungen nicht bestimmbarer, organischer Substanz.

Die alkoholische Hauptlösung, mit den dunkelgefärbten Waschalkoholen vereinigt, liess beim Verdunsten ein dickflüssiges, angenehm riechendes, rotbraunes Oel zurück,

[1]) Ich möchte an dieser Stelle darauf hinweisen, dass die Phenolreaktion mit Eisenchlorid durch die Gegenwart von Hydrochinon sehr stark beeinträchtigt wird.

ferner feine, wohl durch Verunreinigung gelb gefärbte Nädelchen und Jodnatrium. Beim Behandeln dieses Hauptrückstandes mit Aether wurden die organischen Produkte extrahiert und das zurückgebliebene Jodnatrium konnte fast weiss erhalten werden. Die Aetherlösung hinterliess beim Verdunsten das schon oben erwähnte Oel, durchsetzt mit Kristallen.

Eine kleine Portion wurde auf dem Tonteller mit Petroläther und Benzol behandelt. Dabei erhielt ich das feste Produkt ölfrei und weissgrau. Es schmolz bei 164°—165° unter Braunfärbung. Die ganze Menge wurde nun mit gelinde erwärmtem Benzol verrieben. Das Oel ging dabei in Lösung, und die schwer löslichen Kristalle blieben beim Abdekantieren zurück. Letztere wurden acetyliert. Durch den Sch.P. 123° musste dieses Acetylprodukt als Diacetylhydrochinon angesehen werden. Hiermit war die Bildung von Hydrochinon konstatiert. Die benzolische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein Oel, welches mit Wasserdampf behandelt wurde. Das farblose, angenehm riechende Destillat wurde ausgeäthert und so fast farbloses Anisol erhalten. Der rotbraun gefärbte, wässerige Kolbenrückstand, in welchem sich während der Destillation Harze gebildet hatten, wurde ausgeäthert. Die rotbraune Aetherlösung wurde verdunstet; sie hinterliess wenig eines dicken Oels von gleicher Farbe, vielleicht ein Kondensationsprodukt des Chinons[1]).

Bei diesen Versuchen war also ebenso wie beim gewöhnlichen Chinhydron und dessen Natriumsalz stets Zersetzung eingetreten. Auffallend ist, dass sich bei den Methylierungsversuchen Hydrochinon gebildet hatte und von dem Chinon des Phenochinons in fast allen Fällen nichts mehr aufgefunden wurde.

Bemerken möchte ich noch, dass bei einem Versuche, bei welchem 3 gr Chinon, 15 ccm absoluter Aether und ca. 4 gr Jodmethyl in einem Bombenrohr sechs Stunden bei 70°—75° erhitzt wurden, *nur* unverändertes Chinon (Sch.P. 113°) fast quantitativ wiedergewonnen wurde.

[1]) Entstanden durch die stattgefundene Bildung von Hydrochinon.

IV.

Chinhydrone aus α- und β-Naphtol mit Chinon.

In der Hoffnung, beständigere, chinhydronartige Verbindungen zu erhalten, als wie mit Phenol und Hydrochinon, liess ich auch α- und β-Naphtol auf Chinon einwirken. Meine in der Folge angeführten Versuche fallen grösstenteils schon *vor* die Veröffentlichung der weiter unten angegebenen Arbeit von K. H. Meyer.

a) Einwirkung von α-Naphtol auf Chinon.

Kurt H. Meyer[1]) stellte vor kurzem durch Einwirkung von α-Naphtol auf Chinon zwei Chinhydronkörper dar:

1. $C_6H_4O_2 \cdot \alpha\, C_{10}H_7OH$
2. $C_6H_4O_2 \cdot 2\, \alpha\, C_{10}H_7OH$.

Die *erste* dieser Verbindungen erhielt er am besten aus der Lösung der Komponenten in Schwefelkohlenstoff. Sie bildet nach seinen Angaben dunkelrote Blättchen, welche bei etwa 100° unter Zersetzung schmelzen. Durch titrimetrische Bestimmung des Chinons im gebildeten Chinhydronkörper erhielt er fast einen theoretischen Wert, nämlich 42,84% statt 42,81%.

Den *zweiten* Körper gewann er aus einer Benzinlösung der beiden Komponenten, welche er ziemlich rasch abkühlen liess, da sonst »Chinon und α Naphtol weiter aufeinander einwirken«. Dieses Chinhydron bildet nach Meyer dunkelbraune Nadeln, die unscharf unter Zersetzung bei 120° schmelzen. Auch hier gelangte er durch Titration zu einem guten Chinonwert, nämlich 27,55% statt 27,75%.

Bei meinen Versuchen habe ich jedoch *nur* den *ersten* von Meyer beschriebenen Körper erhalten können, so viel ich auch die Versuchsbedingungen änderte.

[1]) Ber. 42. 1152.

1. Versuch.

2,7 gr Chinon wurden in wenig Benzol in der Kälte gelöst, ferner 7,2 gr α-Naphtol unter gelindem Erwärmen (Molekularverhältnis 1 : 2). Die Naphtollösung gab ich zu der des Chinons, wobei sofort eine blutrote Lösung entstand, welche bald missfarbig wurde. Nach kurzem Stehen schieden sich kleine, dunkle Nädelchen mit grünem Flächenschimmer in reichlicher Menge ab. Diese wurden abfiltriert, mit Benzol gut gereinigt und über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Sie mussten als gewöhnliches Chinhydron angespsochen werden, nachdem folgende Uebereinstimmungen mit letzterem fesgestellt worden waren:

1. Schmelzpunkt 170°—171°.
2. kleine, grünschimmernde, dunkle Nadeln, welche im durchfallenden Lichte rotbraun erschienen.
3. Durch Essigsäureanhydrid und einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure wurde Diacetylhydrochinon vom Sch.P. 123° erhalten.
4. Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0,1920 gr Sbst. : 0,4662 gr CO_2; 0,0694 gr H_2O.

$C_{12}H_{10}O_4$. Ber. C 66,05; H 4,58.

Gef. C 66,19; H 4,01.

Dies Produkt wird in der Folge als Substanz I bezeichnet werden.

Die benzolische Mutterlauge hinterliess nach völligem Verdunsten ein missfarbiges, rötlichbraunes Produkt, welches an manchen Stellen einen Stich in's Bläuliche zeigte. Es roch sehr stark nach Naphtol und erwies sich auch der Hauptsache nach als unverändertes α-Naphtol, vermischt mit Verunreinigungen. Dieser Rückstand soll als Substanz II bezeichnet werden.

Die bei diesem ersten Versuche erhaltenen Gewichtsmengen waren folgende:

Substanz I: 2,15 gr
Substanz II: 7,0 gr
Sa: 9,15 gr.

Die Menge der Substanz I entsprach also ungefähr der des angewandten Chinons = 2,7 gr, die von Substanz II der des in Anwendung gebrachten α-Naphtols = 7,2 gr.

Daraus ergab sich, dass das Chinon, indem es selbst *reduziert* wurde, eine teilweise Oxydation des α-Naphtols bewirkt haben musste; der grösste Teil des letzteren war hierbei unverändert geblieben. Das entstandene Hydrochinon hatte sich mit dem übrig gebliebenen Chinon zu gewöhnlichem Chinhydron vereinigt.

2. Versuch.

Es wurde in gleicher Weise wie beim ersten Versuche verfahren, nur mit dem Unterschied, dass die benzolische Chinonlösung zu der des α-Naphtols gegeben wurde. Dabei machte ich genau dieselben Beobachtungen wie vorher.

3. Versuch.

5 gr Chinon wurden in 60 ccm Benzol bei gelindem Erwärmen gelöst, ebenso 6,6 gr α-Naphtol (Molekularverhältnis 1 : 1). Beide Lösungen wurden fast erkalten gelassen und sodann die Chinonlösung langsam mit der des α-Naphtols versetzt. Es trat sogleich eine blutrote Färbung der Flüssigkeit ein. An dem oberen Rande der Flüssigkeit, wo das Lösungsmittel schnell verdunstete, setzten sich kleine, schön ausgebildete, dunkelrote Blättchen ab, jedoch in nicht fassbarer Menge. Bei längerem Stehen wurden sie missfarbig. Nach ungefähr 15 Minuten begannen sich in der Reaktionsflüssigkeit kleine, dunkle, metallglänzende Nadeln abzuscheiden.

Einige Stunden darauf, in denen sich die Menge dieses Produktes sehr stark vermehrt hatte, wurde abfiltriert, die Substanz gut mit Benzol und Petroläther gereinigt und getrocknet. Sie erwies sich wiederum als gewöhnliches Chinhydron, ca. 4 gr entsprechend 5 gr angewandtem Chinon.

Die benzolische Mutterlauge hinterliess beim Verdunsten eine dunkelbraune Masse, welche deutlich mit Naphtolkristallen durchsetzt war, ca. 7 gr (angewandtes α-Naphtol =

6,6 gr) Sie hatte starken Naphtolgeruch und löste sich ihrer ganzen Menge nach leicht in Alkali. Das ganze Produkt wurde mit Essigsäureanhydrid in bekannter Weise acetyliert. Die dunkelgrüne Lösung, in viel kaltes Wasser gegossen, blieb unter Kühlung und stetem Rühren längere Zeit stehen. Dabei fiel ein schmutziger, gelblicher Niederschlag aus, welcher abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen wurde. Die Mutterlauge hinterliess beim Ausäthern nichts mehr.

Aus dem erhaltenen Rohacetylprodukt konnten zwei Körper isoliert werden:

1. Eine in heissem Alkohol mit orangegelber Farbe lösliche Substanz, welche beim Erkalten immer sofort als missfarbiges, gelbes Pulver ausfiel. Trotz Anwendung verschiedener Lösungsmittel und fraktionierter Fällung konnte sie nie kristallisiert erhalten werden. Sie schmolz unter starker Zersetzung bei 220°—225°. [Substanz I].
2. Ein in kaltem Alkohol leicht löslicher Körper. Beim Verdunsten des Lösungsmittels schied er sich in breiten, fast farblosen Nadeln aus, welche bei 45° schmolzen. Die Menge dieser Substanz trat gegenüber Produkt I ganz erheblich zurück. [Substanz II].

Substanz II erwies sich durch ihren Schmelzpunkt, ihre Kristallform und ihre Verseifbarkeit zu α-Naphtol (Sch. P. 95°) als die Acetylverbindung des α-Naphtols.

Von Substanz I wurde vermutet, dass in ihr vielleicht die Acetylverbindung des α-Binaphtols vorliege. Um dies nachzuweisen, wurde genannter Körper, wie folgt, hergestellt: α-Naphtol wurde nach der Methode von Julius[1]) durch $FeCl_3$ in α-Binaphtol verwandelt. Dieser Körper bildete silberglänzende Blättchen vom Sch. P. 298°—299°, nach Julius zu 300° angegeben. Er wurde dann in bekannter Weise acetyliert, und das Rohacetylprodukt, welches schön weiss war und bei ca. 212° schmolz, aus Alkohol umkristallisiert. Es schied sich in farblosen, schönen Nädel-

[1]) Beilstein, Bd. II. 1006.

chen vom konstanten Schmelzpunkt 216° ab. Der Elementaranalyse nach musste dieser Körper als *Diacetyl-α-binaphtol* angesehen werden:

0,1949 gr Sbst.: 0,5525 gr CO_2; 0,0914 gr H_2O.
$C_{24}H_{18}O_4$. Ber. C 77,83; H 4,86.
Gef. C 77,32; H 5,23.

Es ergab sich also, dass in Substanz I nicht die vermutete Verbindung vorlag. Im nachfolgenden Anhang werde ich nochmals auf diesen Körper zu sprechen kommen.

Dieser Versuch verlief also mit dem gleichen Resultat wie der erste und zweite Versuch.

4. Versuch.

1 gr Chinon wurde in 25 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, ebenso 1,33 gr α-Naphtol unter gelindem Erwärmen (Molekularverhältnis 1 : 1).[1]) Die Chinonlösung wurde zu der des α-Naphtols gegeben, wobei sofort eine tief dunkelrote Färbung der Flüssigkeit eintrat. An dem oberen Rande der Flüssigkeit zeigten sich wieder kleine, rote Blättchen, welche bald missfarbig wurden. Nach dem völligen Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein blauviolettes Produkt zurück, welches stark mit Kristallen von gewöhnlichem Chinhydron durchsetzt war. Es hatte sich also, wie in Benzol, auch in Schwefelkohlenstoff Chinhydron gebildet. Dadurch, dass bei diesem Versuche Chinon und α-Naphtol zu lange aufeinander eingewirkt hatten, also die Reaktion nicht rasch genug durchgeführt worden war, konnte das von Meyer angegebene Produkt nicht gefasst werden.

Auf das blauviolette Produkt[2]) muss augenscheinlich der schon bei früheren Versuchen beobachtete blaue Schimmer der erhaltenen Rohprodukte zurückgeführt werden.

---

[1]) Erster Versuch nach dem Erscheinen der Meyer'schen Abhandlung.

[2]) Meyer erwähnt, dass bei weiterer Einwirkung von Chinon auf zwei Moleküle α-Naphtol ein blauer Körper entsteht.

5. Versuch.

1 gr Chinon und 1,33 α-Naphtol (Molekularverhältnis 1 : 1) wurden, wie oben, in Schwefelkohlenstoff gelöst und die Lösung in zwei Teilen getrennt behandelt:

a) Der eine Teil wurde im Vakuum schnell verdunsten gelassen, wobei sich schöne, rote Kristalle abschieden, die aber infolge von Verunreinigungen einen sehr unscharfen Schmelzpunkt zeigten: 95°—110°.

b) Der andere Teil wurde langsam verdunstet. Dabei schieden sich alsbald Chinhydronkristalle (Sch.P. 170°) ab, welche abfiltriert wurden. Die Mutterlauge lieferte beim völligen Verdunsten das erwähnte blaue Produkt.

6. Versuch.

1 gr Chinon und 1,33 gr α-Naphtol (Molekularverhältnis 1 : 1) wurden getrennt in *nicht zu wenig* Benzin unter Erwärmen gelöst. Die Naphtollösung wurde zu der des Chinons gegeben und unter Rühren schnell in Eis abgekühlt. Dabei schieden sich schöne, blutrote Blättchen in reichlicher Menge ab. Sie wurden sofort abgesaugt, mit Benzin gut nachgewaschen, zwischen Filtrierpapier scharf abgepresst und gleich zur Analyse gebracht:

0,1810 gr Sbst. : 0,5073 gr CO_2; 0,0785 gr H_2O.

$C_{16}H_{12}O_2$. [$C_6H_4O_2 \cdot \alpha C_{10}H_7OH$]. Ber. C 76,19; H 4,76.
Gef. C 76,41; H 4,80.

Aus der Benzinmutterlauge wurde nach langem Stehen wenig von dem blauen Produkte erhalten.

7. Versuch.

1 gr Chinon und 2,66 gr α-Naphtol (Molekularverhältnis 1 : 2) wurden, wie bei dem vorhergehenden Versuch, mit Benzin behandelt. Die dunkelrote Lösung schied beim schnellen Abkühlen wieder schöne, rote Kristalle ab, welche,

wie bei Versuch 6, zur Analyse vorbereitet wurden. Es ergaben sich folgende Werte:

0,4696 gr Sbst.: 1,3089 gr CO_2; 0,2073 gr H_2O.

$C_{16}H_{12}O_3$. [$C_6H_4O_2 \cdot \alpha C_{10}H_7OH$]. Ber. C 76,19; H 4,76.
Gef. C 76,01; H 4,90.

Aus der Mutterlauge wurde das blaue Produkt mit einem *starken* Überschuss an α-Naphtol erhalten.

Die bei Versuch 6 und 7 erhaltenen Körper erwiesen sich durch die Analysen als völlig identisch. Auch in ihren übrigen Eigenschaften stimmten sie ganz überein: sie bildeten kleine, dunkelrote Blättchen, welche bei 70° missfarbig wurden und bei ca. 100° unter Zersetzung schmolzen. Im Exsikkator über frischer konzentrierter Schwefelsäure wurden sie in einigen Stunden blauschwarz. Bei längerem Stehen in Benzin nahmen sie ebenfalls diese Färbung an.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind folgende:

1. Es besteht nur die Verbindung von einem Molekül Chinon und *einem* Molekül *α-Naphtol.* Die Angabe von Meyer, dass sowohl ein Molekül α-Naphtol als auch zwei Moleküle sich mit einem Molekül Chinon vereinigen, konnte nicht bestätigt werden.
2. Man erhält das Chinhydron $C_6H_4O_2 . \alpha C_{10}H_7OH$ am besten aus viel Benzin durch sehr schnelles Abkühlen.
3. Es ist äusserst unbeständig, noch unbeständiger als die Körper, welche sich durch Einwirkung von Chinon auf Phenole der Benzolreihe bilden.
4. In Benzol und Schwefelkohlenstoff wurde, wenn durch Abkühlung der Flüssigkeit die Ausscheidung der roten Blättchen nicht beschleunigt wurde, die Bildung von gewöhnlichem Chinhydron beobachtet. Daneben traten Produkte auf, deren Entstehung wahrscheinlich auf einer vorgängigen Oxydation des α-Naphtols beruht. Eines dieser Produkte ist in besonderer Menge vorhanden und fällt durch seine indigoähnliche Farbe auf.

b) Einwirkung von β-Naphtol auf Chinon.

Kurt H. Meyer[1]) hat eine Verbindung von einem Molekül Chinon mit *einem* Molekül *β-Naphtol* dargestellt. Dieser Körper ist aus der Lösung der Komponenten in viel Benzin zu erhalten. Er bildet fast schwarze, im durchfallenden Lichte rote Blättchen vom Schmelzpunkt 85°. Durch titrimetrische Bestimmung des Chinons erhielt Meyer gute Werte, nämlich 42,74 % statt 42,85 %.

Ausserdem führt C. L. Jackson[2]) in dem experimentellen Teile seiner Arbeit über »Die Konstitution der Phenochinone« eine Verbindung $C_6H_4O_2 \cdot 2\beta C_{10}H_7OH$ an, welche er aus gesättigten benzolischen Lösungen von Chinon und β-Naphtol [Molekularverhältnis 1 : 2] beim Verdunsten des Lösungsmittels erhalten hat. Er beschreibt sie als einen schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr unbeständigen Körper, welcher dünne, braune, rechtwinklige Tafeln mit Bronzeglanz vom Schmelzpunkt 82° bildet. Für dieses »Chinon-β-dinaphtylhemiacetal« findet er, nachdem er es mit Ligroin gereinigt und im Exsikkator getrocknet hat, folgende Analysenresultate:

gefunden:	C 78,77 %	berechnet:	78,79 %.
	H 5,65 %		5,05 %.

Ich habe ebenfalls die Einwirkung von β-Naphtol auf Chinon studiert und dabei die Versuchsbedingungen ebenso, wie im vorhergehenden Teile, nach Möglichkeit geändert. Es glückte mir jedoch nur, die von K. Meyer gefundene Verbindung zu erhalten.

Folgende Versuche wurden angestellt:

1. Versuch.

2,7 gr Chinon wurden in hinreichend viel Benzol gelöst, ebenso 7,2 gr β-Naphtol [Molekularverhältnis 1 : 2] unter gelindem Erwärmen. Die Naphtollösung wurde alsdann zu der des Chinons hinzugegeben, wodurch eine blutrote, dunkle

[1]) Ber. 42. 1153.

[2]) Am chem. J. 18. S. 1 u. f.

Flüssigkeit entstand. Aus dieser schied sich selbst bei längerem Stehen nichts aus, nur wurden an den oberen Wandungen des Becherglases, an denen das Lösungsmittel schnell verdunstete, vorübergehend braune, im durchfallenden Lichte rötliche Nädelchen beobachtet, welche wohl mit dem von K. Meyer gefundenen Körper identisch waren. Die noch völlig klare Lösung wurde darauf mit Ligroin versetzt, weil nach Angabe von Jackson das Chinon-β-dinaphtylhemiacetal in diesem schwer löslich ist. Es schieden sich auch kleine, braune, glänzende Blättchen in reicher Menge ab, welche beim Aufbewahren im geschlossenen Gefässe sowie beim Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure unter Auftreten eines starken Chinongeruches bald Zersetzung erlitten. Dieselben schmolzen aber — nach dem Waschen mit Ligroin — nicht bei 82°, sondern bei ca. 89°. Dieses Produkt wird in der Folge als Substanz I bezeichnet werden.

Die Mutterlauge hinterliess beim völligen Verdunsten ein missfarbiges, braunes Produkt, sehr stark vermischt mit farblosen Kristallen. Es zeigte intensiven Naphtolgeruch. Ich will es als Substanz II bezeichnen.

Nimmt man an, dass zwei Moleküle β-Naphtol mit einem Molekül Chinon in Reaktion treten, so hätte man nach den oben angegebenen, angewandten Mengen theoretisch eine Ausbeute von 9,9 gr erwarten müssen. Reagiert jedoch nur ein Molekül β-Naphol mit einem Molekül Chinon, so hätte die theoretische Ausbeute nur 6,3 gr betragen dürfen, d. h. 3,6 gr β-Naphtol durften nicht in Reaktion treten.

Die bei meinem Versuche erhaltenen Mengenverhältnisse waren folgende:

Substanz I	: 5,0 gr
Substanz II	: 4,5 gr
Sa.	: 9,5 gr.

Substanz I bestand also hauptsächlich aus dem Chinhydron $C_6H_4O_2 \cdot \beta C_{10}H_7OH$, verunreinigt durch mitausgefälltes β-Naphtol. Infolge des letzteren Umstandes lieferte auch die Elementaranalyse dieser mit Ligroin und Petroläther

nochmals gut gereinigten Substanz, welche nach gründlichem Abpressen zwischen Filtrierpapier sofort verbrannt wurde, einen zu hohen Kohlenstoffwert:

$C_{16}H_{12}O_3$. [$C_6H_4O_2 \cdot \beta C_{10}H_7OH$]. Ber. C 76,19; H 4,76.
$C_{26}H_{20}O_4$. [$C_6H_4O_2 \cdot 2\,\beta C_{10}H_7OH$]. Ber. C 78,78; H 5,05.

I. Verbrennung: 0,1083 gr Sbst.: 0,3097 gr CO_2; 0,0399 gr H_2O.
Gef. C 77,93; H 4,06.

II. Verbrennung: 0,2192 gr Sbst.: 0,6241 gr CO_2; 0,0847 gr H_2O.
Gef. C 77,64; H 4,28.

Die Reinigung des Produktes I mit Ligroin und Petroläther — nur mit diesen beiden Mitteln kann die Substanz ohne Zersetzung behandelt werden — war ausgeschlossen, da β-Naphtol in denselben zu schwer löslich ist.

Produkt II war zumeist unverändertes β-Naphtol (Sch.P. 121°—123°), verunreinigt durch das Chinhydron

$C_6H_4O_2 \cdot \beta C_{10}H_7OH$.

2. Versuch.

1 gr Chinon wurde in 15 ccm Benzol gelöst, ebenso 2,66 gr β-Naphtol unter gelindem Erwärmen in 25 ccm Benzol (Molekularverhältnis 1 : 2). Die Chinonlösung wurde zu der des β-Naphtols gegeben und die dunkelrote Flüssigkeit völlig verdunstet. Es hatten sich deutlich zwei Produkte gebildet, welche gegenseitig verunreinigt waren:

a) Schwach rosa gefärbte, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 120°—121°, welche als β-Naphtol angesprochen werden mussten.
b) Dunkle, im durchfallenden Lichte rotbraune Kristalle vom Sch. P. 84°—85°, welche als $C_6H_4O_2 \cdot \beta C_{10}H_7OH$ angesehen wurden.

Eine Analyse der letzteren Substanz war wegen der sichtbaren Verunreinigung zwecklos.

3. Versuch.

2 gr Chinon wurden in 15 ccm Benzol gelöst, ebenso 2,66 gr β-Naphtol unter gelindem Erwärmen (Molekularverhältnis 1 : 1). Die Naphtollösung wurde zu der des

Chinons gegeben. Nach dem völligen Verdunsten hinterliess die blutrote Flüssigkeit braune, glänzende, stark nach Chinon riechende Kristalle, welche im durchfallenden Lichte rotbraun waren. Sie wurden mehrmals mit Petroläther aufgeschwemmt und abgenutscht, dann zwischen Filtrierpapier getrocknet und analysiert (Analysenresultate I). Hierauf wurde die gleiche Substanz zwei Stunden in Petroläther digeriert stehen gelassen, abgesaugt, mit Petroläther nachgewaschen, getrocknet und wieder analysiert (Analysenres II). Das so präparierte Produkt wurde alsdann fein pulverisiert, in Ligroin digeriert ca. 3 Stunden unter Rühren stehen gelassen, abgesaugt, mit Petroläther gut nachgewaschen und nochmals analysiert (Analysenresultate III). Der Schmelzpunkt war nach sämtlichen Operationen der gleiche geblieben, nämlich 83^0-84^0. Alle Waschflüssigkeiten waren gelb, beziehungsweise hellgelb gefärbt und hinterliessen beim Verdunsten geringe Mengen von Chinon, β-Naphtol und Chinhydron (dunkle, im durchfallenden Lichte rote Nädelchen vom Schmelzpunkt ca. 85^0).

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Substanz	CO_2	C	C in Proz.	H_2O	H	H i. Proz.
I.	0,1090	0,3119	0,0851	78,04	0,0422	0,0047	4,29
	0,2233	0,6314	0,1722	77,12	0,0905	0,0101	4,50
	0,2685	0,7620	0,2078	77,39	0,1130	0,0126	4,67
II.	0,1884	0,5349	0,1459	77,43	0,0783	0,0087	4,61
III.	0,3436	0,9770	0,2665	77,54	0,1423	0,0158	4,59

Es zeigte sich also, dass ein reines Produkt mit annähernd theoretischen Werten nicht erhalten werden konnte. Diese Verbindung musste den Analysenresultaten nach als

das Chinhydron $C_6H_4O_2 \cdot \beta\text{-}C_{10}H_7OH$, freilich nicht rein, bezeichnet werden. Läge das von Jackson gefundene Produkt vor, so hätte in den Waschflüssigkeiten ein starker Überschuss an Chinon konstatiert werden müssen. Dies war aber keineswegs der Fall.

4. Versuch.

1 gr Chinon und 1,33 gr β-Naphtol (Molekularverhältnis 1 : 1) wurden getrennt in je 15 ccm Benzol gelöst. Die Chinonlösung wurde zu der des β-Naphtols gegeben und die blutrote Flüssigkeit verdunsten gelassen. Es hatten sich dunkle, nicht einheitlich aussehende Produkte gebildet, von denen nur eines ziemlich rein isoliert werden konnte: fast schwarze, im durchfallenden Lichte dunkelrote Nadeln mit grünschwarzem Flächenschimmer. Sie schmolzen zwischen 85°—87°. Eine Analyse war wegen der geringen Menge der verhältnismässig reinen Substanz unmöglich.

5. Versuch.

1 gr Chinon und 1,33 gr β-Naphtol (Molekularverhältnis 1 : 1) wurden getrennt in viel Benzin gelöst, die Naphtollösung wurde zu der des Chinons gegeben und die bald dunkelrotbraun werdende Flüssigkeit unter stetem Rühren schnell abgekühlt. Es schieden sich braune, fast schwarze, glänzende Nädelchen ab, welche abfiltriert, mit Benzin gereinigt und zwischen Filtrierpapier getrocknet bei 85°—88° schmolzen. Jedoch waren sie wieder stark durch β-Naphtol verunreinigt.

In der Mutterlauge, in welcher noch viel Chinon und wenig β-Naphtol nachgewiesen wurden, hatten sich nach längerem Stehen fast schwarze, im durchfallenden Lichte rote, im auffallenden Lichte dunkelgrüne Nädelchen gebildet, welche glatt bei 85° schmolzen. Die Analyse dieses mit Benzin gereinigten Produktes ergab folgende Werte:

0,1015 gr Sbst. : 0,2842 gr CO_2; 0,0422 gr H_2O.

$C_{16}H_{12}O_3$. [$C_6H_4O_2 \cdot \beta C_{10}H_7OH$]. Ber. C 76,19; H 4,76.

Gef. C 76,35; H 4,63.

Aus diesem Versuche ergab sich also, dass sich die Verbindung $C_6H_4O_2 \cdot \beta C_{10}H_7OH$ sehr gut und rein bei einem Überschuss von Chinon bildet.

6. Versuch.

1 gr Chinon und 0,5 gr β-Naphtol (Molekularverhältnis 2,6 : 1, also Überschuss an Chinon) wurden getrennt in je 50 ccm Benzin gelöst, beide Lösungen wie bei dem vorhergehenden Versuche vereinigt, wobei Dunkelrotfärbung eintrat. Beim langsamen Erkalten schieden sich schöne, fast schwarze Nadeln aus. Sie hatten die gleichen Eigenschaften wie oben angegeben. Gut mit Benzin gereinigt, und zwischen Filtrierpapier abgepresst, wurden sie sofort analysiert:

0,2201 gr Sbst. : 0,6152 gr CO_2; 0,0949 gr H_2O.

$C_{16}H_{12}O_2$. Ber. C 76,19; H 4,76.

Gef. C 76,23; H 4,79.

0,3898 gr Sbst. : Gef. H_2O = 0,1677 gr = 4,77 %.

[Die CO_2-Bestimmung verunglückte].

Diese Substanz wurde als äusserst unbeständig befunden. Nachdem sie über Nacht im Exsikkator über frischer konzentrierter Schwefelsäure stehen gelassen worden war, war sie infolge von Chinonsublimation missfarbig geworden. Sie zeigte jetzt eine braune Farbe mit einem Stich nach rotviolett hin, ein gleiches Aussehen wie es das nach Jackson hergestellte, als »Chinon-β-dinaphtylhemiacetal« bezeichnete Produkt (Überschuss an β-Naphtol) besass.

Dieser Chinhydronkörper war in der Mehrzahl der gebräuchlichen, organischen Lösungsmittel schon in der Kälte sehr leicht löslich, durchgehends unter Zersetzung. Schwer löslich war er in kaltem Wasser, Ligroin, Petroläther und Benzin.

7. Versuch.

1 gr Chinon und 2,66 gr β-Naphtol (Molekularverhältnis 1 : 2) wurden getrennt in viel Benzin gelöst, in gleicher Weise wie bei den letzten Versuchen vereinigt und abgekühlt.

Das ausgefallene Produkt bildete dunkle, im durchfallenden Lichte rote Kristalle, welche mit β-Naphtol verunreinigt waren. Daher wurden auch wieder ähnliche Analysenresultate wie früher erhalten:

0,1734 gr Sbst.: 0,4922 gr CO_2; 0,0735 gr H_2O.

Gef. C 77,39; H 4,72.

In der Mutterlauge konnte wiederum ein grosser Überschuss an β-Naphtol nachgewiesen werden.

Aus allen diesen Versuchen ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

1. Es besteht nur die Verbindung von einem Molekül Chinon und *einem* Molekül *β-Naphtol.*
2. Sie ist am besten aus einer Benzinlösung zu erhalten, in der sich überschüssiges Chinon befindet.
3. Der Körper ist *ebenso* unbeständig wie die entsprechende Verbindung aus Chinon und *α-Naphtol.*
4. Bei starker Verunreinigung durch β-Naphtol gelangt man unter Umständen zu dem Produkte, welches Jackson für Chinon-β-dinaphtylhemiacetal hielt, das aber nur ein Gemisch ist.

Anhang zu IVa.

In diesem Anhange möchte ich in Kürze einige Resultate, welche sich bei meiner Untersuchung über den im Vorigen mehrfach erwähnten blauen Körper bis jetzt ergeben haben, niederlegen.

Lässt man Chinon und α-Naphtol — am besten in Benzinlösung bei ca. 60°—70° [1]) und unter Anwendung von zwei Molekülen Chinon und einem Molekül α-Naphtol — längere Zeit aufeinander einwirken, so scheidet sich allmählich ein tiefblauer, amorpher Körper ab. Derselbe ist gegen die meisten Lösungsmittel sehr empfindlich; löst man ihn z. B in Aether, so erhält man eine tief gelbrote Lösung, welche beim Verdunsten fast schwarze Zersetzungsprodukte hinterlässt. Nicht verändert wird er durch Benzin, Ligroin und Petroläther. Um ihn von anhaftendem α-Naphtol zu befreien, habe ich ihn infolgedessen mit diesen drei Lösungsmitteln, wie folgt, gereinigt: das Rohprodukt wird gut abgesaugt, mit Benzin nachgewaschen, fein pulverisiert und nun solange mit Ligroin und dann mit Petroläther in der Kälte behandelt, bis letzterer beim Verdunsten kein α-Naphtol mehr hinterlässt. Man erhält so ein sehr einheitlich aussehendes Produkt von indigoblauer Farbe, welches schwachen Naphtolgeruch besitzt. An der Luft ist es sehr beständig. Erhitzt man es, so beginnt es bei ca. 80° zu sintern und bei ca. 135° tritt Zersetzung unter Gasentwicklung und Sublimation von Hydrochinon ein. Versuche, den Körper kristallisiert zu erhalten, scheiterten an seiner Unbeständigkeit gegenüber Lösungsmitteln. Ueber

[1]) Bei Zimmertemperatur erfolgt die Bildung ebenfalls, aber bedeutend langsamer.

die Löslichkeitsverhältnisse konnte ich folgendes konstatieren:[1])

	Wasser	Äther	Alkohol	Aceton	Benzol	Benzin	Petroläther	Ligroin	Chloroform	Pyridin
kalt	s. s. l.	s. l. l. gelbrot	s. l. l. weinrot	s. l. l. weinrot	l. gelbrot	unlösl.	unlöslich	unlösl.	s. l. gelbrot	s. l. l. dunkelrot
warm	milchig weissgelb				s. l. l. dunkelrot	s. s. l. gelbl. rot			l. l. rotbraun	

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit dunkelgrüner Farbe, ebenso in Alkali, jedoch wird letztere Lösung sehr schnell missfarbig.

Zwecks Zersetzung behandelte ich den blauen Körper längere Zeit mit Wasserdampf. Produkte, welche mit Wasserdämpfen flüchtig sind, wie Chinon, konnten *nicht* nachgewiesen werden. Die blaue Farbe der Substanz verschwand schon nach kurzer Zeit. Der wässerige, missfarbig gelbbraune Kolbenrückstand wurde ausgeäthert und hinterliess ein braunes Produkt. Dies lieferte bei einer Destillation unter gewöhnlichem Druck einen hellgelbgefärbten Körper vom Sch.P. 168°—169°, welcher acetyliert sich als Diacetylhydrochinon (Sch.P. 123°) erwies. Der in heissem Wasser unlösliche Kolbenrückstand war graubraun. Da er nicht kristallisiert erhalten werden konnte, wurde er acetyliert. Er lieferte ein körniges, grüngelbes Produkt, welches sich in heissem Alkohol schwer mit orangegelber Farbe löste, jedoch beim Erkalten stets sofort als missfarbiges, gelbes Pulver ausfiel. In allen seinen Eigenschaften glich es dem Acetylprodukt, welches bei Versuch 3 des Kapitels IVa erwähnt worden ist.

Der auf obige Weise gereinigte blaue Körper wurde mit folgenden Resultaten analysiert:

I. 0,2458 gr Sbst.: 0,6826 gr CO_2; 0,1096 gr H_2O.
Gef.: C 75,71; H 4,96.

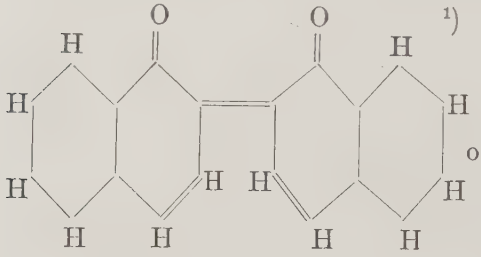
II. 0,1861 gr Sbst.: 0,5178 gr CO_2; 0,0826 gr H_2O.
Gef.: C 75,87; H 4,94.

[1]) Erklärung der Abkürzungen siehe Tabelle Kapitel II.

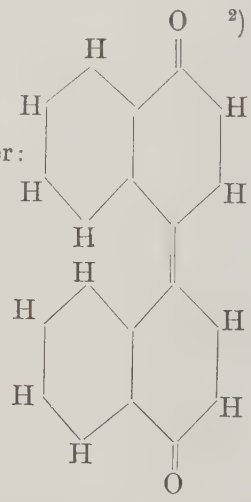
Daraus ergeben sich folgende Mittelwerte:

C = 75,79%
H = 4,95 »
O = 19,40 ».

Diese Werte würden sich gut mit den Prozentzahlen einer chinhydronartigen Verbindung decken, die man sich aus einem zweikernigen Chinon von der Form:



oder:



und zwei Molekülen Hydrochinon entstanden denken kann, nämlich: Ber. für $C_{32}H_{24}O_6$ = C 76,19%
H 4,76 »
O 19,05 ».

Um eine derartige Verbindung zu erhalten, gab ich eine sehr konzentrierte Lösung von α-Binaphtol in Aether zu einer sehr verdünnten Chinonlösung in Petroläther (Chinon in grossem Ueberschuss). Es entstand sogleich eine trübe, gelbbraune Flüssigkeit, aus der sich allmählich ein malvenfarbiges Produkt abschied, welches bei längerem Stehen dunkler wurde. Abfiltriert hatte es das gleiche Aussehen wie der blaue Körper aus Chinon und α-Naphtol und liess sich auch in gleicher Weise mit Petroläther

[1]) Friedländer, Ber. 42. 1058.
[2]) Decker, Ann. 362. 320.

reinigen. Beim Erhitzen trat auch Hydrochinonsublimation ein.

Jedoch begann diese Substanz erst bei ca. 130° zu sintern und zersetzte sich unter Gasentwicklung bei ca. 170°. Die Elementaranalyse ergab die Werte:

0,1031 gr Sbst.: 0,2967 gr CO_2; 0,0408 gr H_2O.

Gef.: C 78,52; H 4,36.

Ferner änderte dieser Körper beim Behandeln mit Wasserdampf seine Farbe nicht, wenn auch in dem wässerigen Kolbenrückstand nicht unerhebliche Mengen von Hydrochinon (Sch.P. 168°) nachgewiesen werden konnten.

Die erhaltenen Resultate entsprachen also nicht den Erwartungen. Dennoch möchte ich noch nicht von der Hand weisen, dass in dem aus Chinon und α-Naphtol erhaltenen blauen Produkte ein Chinhydron von der obigen Zusammensetzung vorliegt. Die Versuche hierüber werden fortgesetzt.

V.

Einwirkung von substituierten Phenolen auf Chinon.

1. o-Nitrophenol und Chinon.

Beide Substanzen wurden im Molekularverhältnis 2 : 1 getrennt in wenig Ligroin gelöst und die Lösungen zusammengegeben. Die gelbe Farbe der Flüssigkeit blieb selbst bei längerem Stehen erhalten. Beim Erkalten kristallisierten beide Komponenten unverändert nebeneinander aus und konnten fast quantitativ wiedergewonnen werden.

Der gleiche Versuch wurde auch unter Einhaltung des Molekularverhältnisses 1 : 1 angestellt, jedoch mit demselben negativen Erfolge.

2. p-Nitrophenol und Chinon.

Auch mit diesem Körper wurden zwei Versuche wie oben und zwar in benzolischer Lösung ausgeführt. Beide Komponenten traten nicht miteinander in Reaktion, sondern wurden unverändert zurückerhalten.

3. Mononitrohydrochinon und Chinon.

0,34 gr Chinon und 0,5 gr Mononitrohydrochinon (Molekularverhältnis 1 : 1) wurden getrennt in wenig Alkohol, bei einem zweiten Versuche in wenig Benzol gelöst und die Lösungen vereinigt. Dabei trat eine Farbenänderung nicht ein. Beim Verdunsten im Vakuum schieden sich wieder beide Körper aus. Durch mikroskopische Untersuchung war dies leicht festzustellen.

4. Salicylsäure und Chinon.

Die wässerigen, heissen Lösungen beider Komponenten die ungefähr im Molekularverhältnis 2 : 1 zur Verwendung

gelangten, wurden vereinigt. Nach einigem Stehen trat eine Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein, wie sie auch bei reinen, wässerigen Chinonlösungen beobachtet werden kann. Beim Erkalten fielen beide Substanzen wieder nebeneinander unverändert aus.

5. Diacetylhydrochinon und Chinon.

0,2 gr Chinon und 0,36 gr Diacetylhydrochinon (Molekularverhältnis 1 : 1) wurden getrennt sowohl in Aether als auch in Benzol in der Kälte gelöst und die Lösungen vereinigt. Die gelbe Farbe der Chinonlösung blieb in beiden Fällen erhalten. Nach dem völligen Verdunsten der Lösungsmittel konnten beide Körper fast ohne Verluste zurückerhalten werden.

Gleiche Teile von Chinon und Diacetylhydrochinon[1]) wurden im Reagenzglase zusammengeschmolzen, wobei eine leichtflüssige, dunkelgelbe Schmelze erhalten wurde, welche der von reinem Chinon in Farbe völlig glich. Beim Abkühlen krystallisierten beide Komponenten wieder nebeneinander aus.

6. Guajakol und Chinon.

1 gr Chinon und 2,3 gr Guajakol (Molekularverhältnis 1 : 2) wurden in fester Form zusammengegeben. Dabei färbten sich die Chinonkristalle immer intensiv rot, und es trat eine langsame Verflüssigung der Masse zu einem rotbraunen Oel ein. Durch gelindes Erwärmen wurde eine völlige Lösung bewirkt. Aus dieser Lösung schieden sich beim Erkalten derbe Chinonnadeln in reichlicher Menge aus. Die davon abgegossene Flüssigkeit blieb auch bei längerem Stehen ein Oel, dessen Aussehen sich nicht änderte. Beim Behandeln einer Portion dieses Oeles mit schwefliger Säure trat völlige Entfärbung ein. Es deutet dies darauf hin, dass das in der Lösung entweder als solches oder als ein sehr labiler Chinhydronkörper vorhandene Chinon in Hydrochinon überführt wurde.

[1]) vergl. Versuche von Schlenk mit Hydrochinondimethyläther, Ann. 368. 278.

Bei einem neuen Versuche wurde die rotbraune Lösung des Chinons in Guajakol einer Destillation unterworfen. Es ging hierbei, ohne dass eine Sublimation von Chinon stattfand, das Oel bei 195°—197° fast vollständig über (Sp. des Guajakols = 205°). Beim Erkalten kristallisierte aus dem Destillat reichlich Chinon (Sch.P. 113°) aus.

Bei beiden Versuchen konnte ein Chinhydronkörper nicht erhalten werden, obwohl die intensive Farbenänderung auf die Bildung eines solchen schliessen liess.

VI.

Beiträge über das Verhalten von Pyrogallol zu Chinon.

Während Hydrochinon mit Oxydationsmitteln sowie mit Chinon das gleiche Produkt, nämlich gewöhnliches Chinhydron, liefert, erhält man aus Pyrogallol nach Wichelhaus[1]) zwei verschiedene Körper. Durch Oxydation von Pyrogallol mit Chromsäure hat er das schon von Girard[2]) dargestellte »Purpurogallin« gewonnen, erklärt jedoch die Girard'sche Formel für unrichtig und stellt eine neue auf. Den Körper, welchen er aus Pyrogallol und Chinon erhalten hat, bezeichnet er als »Pyrogallochinon«. Er nimmt für die Bildung dieser Substanz dieselbe Reaktionsgleichung an, wie er sie schon für die Phenochinon- und Chinhydronbildung aufgestellt hat. Die Identität zwischen beiden Körpern hat er nicht erkannt.

Von Löw[3]) wird das Wichelhaus'sche Pyrogallochinon mit dem von Girard gefundenen Purpurogallin für identisch erklärt.

Clermont und Chautard[4]) sowie Nietzki und Steinmann[5]) geben ebenfalls an, dass bei Einwirkung von Chinon auf Pyrogallol das gleiche Produkt entsteht, wie aus Pyrogallol und Chromsäure. Auch sie sind der Ansicht, dass die Formulierung von Wichelhaus falsch, die von Girard dagegegen richtig ist. Sie haben beobachtet, dass bei der Bildung des Purpurogallins kein Wasserstoff austritt, sondern das Freiwerden von Kohlensäure erfolgt. Clermont und Chautard haben ferner die Richtigkeit der Girard'schen Ansicht bestätigt gefunden durch die Analyse

[1]) Ber. 5. 847. [C. 72. 788.]
[2]) Ber. 2. 562.
[3]) J. f. pr. Ch. 15. 323. [C. 77. 502.]
[4]) C. 82. 358; C. 82. 487; C. 86. 522.
[5]) Ber. 20. 1277. [C. 87. 852.]

des Purpurogallins selbst, sodann auch durch die Analyse des Natrium- und Bariumsalzes, sowie von Brom-, Acetyl-, Äthyl- und Nitroderivaten.

Die neuesten Untersuchungen stammen von A. G. Perkin, F. M. Perkin und Steven.[1]) Sie haben eine Reihe von Derivaten des Purpurogallins hergestellt, Purpurogallin selbst in zwei Isomere gespalten und festgelegt, dass das Molekulargewicht dieser Körper bedeutend niedriger ist als bisher angenommen.

Bei meinen Versuchen über die Einwirkung von Pyrogallol auf Chinon stellte ich folgende Tatsachen fest:

1. Die Ausbeute an Purpurogallin war stets eine sehr geringe. Ich hatte die beiden Körper in verschiedenen Gewichts- und Molekularverhältnissen in wässerigen, ätherischen und alkoholischen Lösungen auf einander einwirken lassen. Ferner hatte ich unter Anwendung verschiedener Temperaturen, in der Kälte, bei Zimmertemperatur und bei ca. 60° gearbeitet.
2. Eine Wasserstoffentwicklung beoachtete ich niemals, dagegen, besonders in der Wärme, eine sehr lebhafte Kohlensäureentwicklung. Das Gas wurde durch Barytwasser und in der Stickstoffbürette nachgewiesen.
3. In den Mutterlaugen wurden stets grosse Mengen von Hydrochinon und unverändertem Pyrogallol nachgewiesen.

Da das Purpurogallin bereits sehr eingehend untersucht war und ferner wegen seiner grossen Beständigkeit nicht als chinhydronartige Verbindung aufgefasst werden darf, so wurde mit diesen Versuchen die Arbeit abgeschlossen.

---

[1]) C 02. I. 1054; 03. I. 401; 03. I. 639; 05. II. 626.